ZUR KENNTNIS DES TANNENHOLZES.

INAUGURAL-DISSERTATION ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
SEKTION II DER LUDWIG
MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN.

VORGELEGT AM 1. JULI 1926 VON
THEODOR KOLLMANN
AUS MÜNCHEN.

MÜNCHEN 1927

DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN.

ZUR KENNTNIS DES TANNENHOLZES.

INAUGURAL-DISSERTATION ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
SEKTION II DER LUDWIG
MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN.

VORGELEGT AM 1. JULI 1926 VON
THEODOR KOLLMANN
AUS MÜNCHEN.

MÜNCHEN 1927

DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN.

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN IN
HERZLICHER DANKBARKEIT!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548312_0048

Die Durchführung der Arbeit erfolgte im chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. E. Schmidt,

unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, für sein stetes Entgegenkommen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Herrn Geheimrat Professor Dr. R. Willstätter

und Herrn Professor Dr. O. Hönigschmid bin ich zu besonderem Danke verpflichtet für das rege Interesse, das sie meinem Studium jederzeit entgegengebracht haben.

INHALTSVERZEICHNIS.

Theoretischer Teil.

I. Der Aufbau pflanzlicher Zellmembranen im allgemeinen 7
1. Bedeutung der Inkrustationssubstanz für die Pflanze 7
2. Die Theorien der pflanzlichen Inkrustierung 8
II. Die Methoden zum Aufschluß pflanzlicher Zellmembranen 10
1. Verzuckerung der Cellulose 10
2. Trennung von Cellulose und Lignin 11
3. Lösung von Lignin mit Phenol und sonstige Methoden 13
III. Der Aufschluss mit Chlordioxyd 14
1. Selektiv spaltende Wirkung des Chlordioxyds 15
2. Die Spaltprodukte und ihre Anordnung in der Pflanze 16
3. Vergleich mit der Chlorierungsmethode nach Cross und Bevan 16
4. Stellung von H_S in der Pflanze 18
5. Aufbau der Skelettsubstanz } nach den Ergebnissen des ClO_2-Aufschlusses { 19
6. Aufbau des Lignins } { 23

Experimenteller Teil.

I. Beschaffung und Reinigung des Ausgangsmaterials 25
II. Die Skelettsubstanz:
1. Darstellung durch Aufschluss mit Chlordioxyd 26
2. Analyse der Skelettsubstanz 28
a. Bestimmung von Feuchtigkeit und Asche 28
b. Bestimmung der Aldehydsäure 28
c. Bestimmung der Pentosane 30
3. Die Hemicellulose der Skelettsubstanz:
a. Präparative Darstellung 31
b. Quantitative Ermittlung des Hemicellulosengehaltes 32
c. Beurteilung der Methode 33
d. Analyse der Hemicellulosen 35
4. Versuch zur Isolierung und zum Nachweis der Glukuronsäure in der Skelettsubstanz 36
III. Das Lignin:
1. Quantitative Ermittlung des Ligningehaltes im Holz 38
2. Präparative Darstellung des Lignins 40
3. Darstellung der Hemicellulosen der Inkrusten 41
4. Analyse der Hemicellulose der Inkrusten 41
5. Versuch zur Isolierung und zum Nachweis der Galakturonsäure in Lignin . 42
IV. Analyse des harzfreien Tannenholzes 43
V. Messung der Temperaturabhängigkeit des P_H einer 2%igen Natriumsulfitlösung 45
1. Versuchsanordnung mit der Wasserstoffgaskette 46
2. Messreihen 49
3. Versuchsergebnisse 52
VI. Zusammenfassung 53

THEORETISCHER TEIL.

Wohl seit nahezu hundert Jahren bemühen sich die Forscher der Chemie und Botanik um die Aufklärung der pflanzlichen Zellmembran. Wenn wir heute die ungeheure Summe dieser Forscherarbeit überblicken, so müssen wir zugestehen, dass wir vor einer Unzahl verschiedener Ansichten stehen die sich oft scharf widersprechen, oft parallel laufend auf verschiedenen Wegen dem gleichen Ziele zustreben. Dieses Ziel erblickt vor allem die chemische Forschung darin, aus dem grossen Komplex der pflanzlichen Faser einzelne Bausteine zu isolieren, deren Eigenart zu erkennen und die Form ihrer gegenseitigen Verkettung festzulegen.

Über all den verschiedenen Anschauungen steht wohl als einigender Gedanke die Tatsache, dass fast alle pflanzlichen Zellmembranen in zwei Hauptbestandteile zerfallen, nämlich in die Cellulose selbst, die zumeist vergesellschaftet ist mit den sogenannten Hemicellulosen und in die „inkrustierende Materie", wie Payen 1838[1] zuerst den dann von Decandolle und Schulze,[2] „Lignin" benannten Bestandteil bezeichnet hat. Dieser inkrustierende Bestandteil, wie wir ihn vor allem in den Hölzern finden, verleiht der Pflanze ihre charakteristische Struktur, die physikalisch sich kennzeichnet in einer Abnahme der Elastizität und einer Zunahme der Festigkeit der Faser, ein Vorgang, der im allgemeinen Verholzung genannt, von einschneidender Bedeutung für das Wachstum der Pflanze ist. Er bewirkt ein Aufhören der Protoplasmatätigkeit, der Inhalt der Zelle verschwindet und die Gerüste der Zellwände dienen dann als Kanäle für den Saftstrom. Zu dieser rein physiologischen tritt eine durchgreifende chemische Veränderung der Zellmembran, was in einer Erhöhung des Kohlenstoff- und Methoxylgehaltes nachzuweisen ist.[3] Der Zusammenhang des Lignins mit den übrigen Teilen der Zellmembran — sei er nun chemischer oder physikalischer Natur — wurde zum Brennpunkt wissenschaftlicher Streitfragen.

Payen und Schulze[4] erkennen in der Inkrustierung eine mechanische Durch-

[1] Annales des sciences naturelles T. II. Bot. 1839, 1840; T. XIV. 1841. (Mémoires sur les développements des végétaux 1844.)

[2] Z. 1857, 321. Fr. Schulze, Festschrift Rostock (1856). Beitrag zur Kenntnis des Lignins und seines Vorkommens in der Pflanzenfaser.

[3] H. Pringsheim „Die Polysaccharide", Springer 1923.

[4] l. c. 2.

mengung von Cellulose mit dem Ligninbestandteil. Schleiden[1] und Fremy[2] bekämpfen heftig diese Theorie, vor allem mit der Begründung, dass sich bei Anwendung der gewöhnlichen Reinigungsmittel die Dicke der Zellwandungen in keiner Weise verändert.

Der alten Schulzeschen Anschauung nähern sich König und Rump[3], die nach eingehenden Untersuchungen, sowohl chemischer als mikroskopischer Art, in der pflanzlichen Zellmembran die einzelnen Bestandteile als ein innig durchwachsenes und sich durchdringendes physikalisches Gemenge erkennen.

Eine grosse Zahl von Forschern bekannten sich zur sogenannten „Umwandlungstheorie“[4]. Sie nehmen an, dass die ursprünglich gleichartigen Gruppen des Cellulosemoleküls im Laufe der Entwicklung der Pflanze einzeln, ohne ihre Verbindung unter sich zu lösen, mehr oder minder tiefgreifende Veränderungen durchmachen. So sagt Fromherz[5], dass alles, was wir als Lignocellulose bezeichnen, eine Kette von Gruppen ist, unter denen alle Stufen der Umwandlung vertreten sind. Was wir dagegen als Holzcellulose erhalten, ist der Rest des Moleküls nach Zerstörung der wenigst beständigen Gruppen.

Auf eine neue Bahn kam die Frage der Ligninverkettung in der pflanzlichen Zellmembran durch die Entdeckung Hoppe-Seylers[6], dass die Cellulose durch konzentriertes Kali bei Temperaturen von 150—200° C zwar gänzlich intakt bleibt, jedoch aus ihrer Bindung in der Holzsubstanz gelöst wird. Er nahm an, dass hier die Verseifung einer esterartigen Celluloseverbindung erfolgt. Als den Paarling der Cellulose sieht Hoppe-Seyler eine Säure („Ligninsäure“) an. Dieser „Veresterungstheorie“ schlossen sich an Lange[7], Czapek[8], Grafe[9], Cross und Bevan[10] und Klason[11].

Von einem ganz anderen Gesichtspunkt geht Wislicenus[12] an das Problem

---

[1] E. Schleiden: Grundzüge der wissenschaftl. Botanik, Leipzig 1861 (4. Aufl.) S. 121.

[2] Comptes rend. 48, 202—212; Fremy und Terreil, Bull. Soc. chim. Paris 1868, 436. Centralbl. 1868, 615.

[3] J. König und F. Rump: Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, Berlin 1914 (Rump: Diss. Münster i. W.).

[4] C. F. Cross und E. J. Bevan: Cellulose, London 1903, S. 155, 179 ff. Sachs, Experimentalphysiologie; Kabsch, Pringsheims Jahrbücher III.

[5] cit. K. Fromherz: Ztschr. f. physiol. Chem. 50, 210 ff. (1907).

[6] F. Hoppe-Seyler: Ztschr. f. physiol. Chem. 13, S. 84 (1888).

[7] G. Lange: Ztschr. f. physiol. Chem. 14, S. 15 und 217 (1890).

[8] F. Czapek: Ztschr. f. physiol. Chem. 27, S. 156 (1899).

[9] V. Crafe: Monatshefte f. Chem. 25, S. 987 (1904).

[10] C. F. Cross und E. J. Bevan: Cellulose (London 1903) S. 201.

[11] P. Klason: Zit. b. Wislicenus, Koll. Ztschr. 27, 209.

[12] H. Wislicenus (Tharandt) Koll. Ztschr. 27, 209; Cellulosechem. VI. Heft 4 S. 45 (1925).

heran. Er hält die Kolloidchemie dazu berufen, die nächsten Schritte in der Erkenntnis dieser Streitfrage zu tun und zweifelt nicht, dass die Erscheinungsformen und die Lebensfunktionen des pflanzlichen wie des tierischen Organismus durchaus zuerst und stofflich nach ihrer bestimmenden Ursache vorherrschend kolloidchemische Vorgänge und Gesetzmässigkeiten sind. Er definiert das Lignin als ein „Kolloidagglomerat, und zwar gesetzmässig aufgebaut, nicht nach valenz- und strukturchemischen Gesetzen, sondern nach den Gesetzmässigkeiten der Oberflächenwirkungen des Adsorbens Cellulosefaser oder Cellulosemembran auf die oberflächenaktiven Kolloidstoffe des physiologischen Bildungs- oder Kambialsaftes, der eben die ‚verholzende Substanz', das Lignin, als Gemenge kolloidgelöster Stoffe an die Cellulosemicellen heranbringt." Wislicenus hält es deshalb für absolut unrichtig, den Begriff des Lignins durch eine Konstitutionsformel oder durch die Suche nach einheitlichen Individuen darin zu erfassen. Er umschreibt schliesslich das Lignin „als die Summe aller verholzenden, hochmolekularen Stoffe, die aus dem Bildungssaft oder Kambialsaft der Holzpflanze zunächst durch Adsorption und weiter durch sonstige kolloide Admassierung oder Komolierung auf dem Oberflächenkörper Cellulosefaser oder Cellulosemembran in der sommerlichen Vegetationsperiode niedergeschlagen werden."

Zuletzt mag noch eine Anschauung genannt sein, wie sie noch heute von einer Reihe bedeutender Forscher vertreten wird (Cross und Bevan, Tollens, König, Schwalbe) und wie sie sogar schon Schulze[1] annimmt. Danach wird die chemische Kondensation hauptsächlich auf das sehr feste, „ätherartige" Gefüge von Cellulose mit kleinen Mengen von Pentosen oder Pentosanen eingeschränkt, während der ungeklärte Rest, der sich verhältnismässig leicht aus dem Holz herauslösen lässt, als Lignin bezeichnet wird."

Wenn wir die Zahl der genannten Theorien überblicken, die sich mit der Frage der Aufklärung pflanzlicher Zellmembranen befassen, so stehen wir vor einer Fülle widerstreitender Meinungen. Der heutige Stand der Frage gestattet es nicht, hier für die Berechtigung oder Nichtberechtigung dieser oder jener Anschauung einzutreten. Immerhin darf man wohl behaupten, dass es verfehlt ist, sich einseitig auf den Standpunkt der rein chemischen oder rein physikalisch-kolloid-chemischen Behandlung der Frage zu stellen, sondern es wird vielleicht nur durch ein fruchtbringendes Ineinandergreifen dieser Anschauungen möglich sein, sich dem gemeinsamen Ziel zu nähern.

Der Hauptgrund für das Auseinandergehen der Ansichten liegt wohl in der mannigfachen Verschiedenheit der bei der Bearbeitung der Frage angewandten

[1] F. Schulze C. 1857 S. 321. Jahresbericht d. Chem. 1857, S. 491.

Methoden. Da in der vorliegenden Arbeit die Analyse eines Holzes (abies pectinata) unter Anwendung einer bestimmten Methode durchgeführt ist, so mag vielleicht ein Überblick über die Reihe der bisher üblichen Aufschlussarten von Hölzern und holzähnlichen Substanzen die Eigenart der angewandten Methode besonders kennzeichnen.

Um in einfacher Weise die Aufschlussmethoden pflanzlicher Zellmembranen zusammenzufassen, kann man diese in zwei grosse Gruppen einteilen. In die erste Gruppe gehören die Methoden, bei denen durch Anwendung verschiedener Agentien die Cellulose des Holzes in lösliche Form gebracht wird und das Lignin als unlöslicher Bestandteil zurückbleibt. Die Methoden der zweiten Gruppe beruhen darauf, dass die Bindung der Cellulose mit dem Lignin gelockert und letzteres dem Holze durch verschiedene Lösungsmittel entzogen wird.

Die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate bringt leider den Beweis, dass es nicht möglich ist, mit den angewandten Methoden übereinstimmende Werte zu erzielen.

Will man die wichtigsten Verfahren der ersten Gruppe — wobei also eine Verzuckerung der Cellulose erfolgt — anführen, so kann man hier wieder zwei Arten unterscheiden:

1. die Hydrolyse der Cellulose mit 70-prozentiger Schwefelsäure, wie sie vor allem von Flechsig[1], Ost-Wilkening[2], Klason[3] und König[4] zur Durchführung gelangte und
2. die Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. über 1,2 und einem Chlorwasserstoffgehalt von 40 — 42 Prozent. Willstätter und Zechmeister[5] haben im Verfolge einer Beobachtung von Béchamp[6] dieses Verfahren zu einer der meist angewandten Methoden bei der Erforschung pflanzlicher Inkrusten ausgearbeitet. König und Rump[7] führen die Behandlung des Materials mit 1-prozentiger Salzsäure unter einem Druck von sechs Atmosphären durch.

Wenn diese Methoden auch nach den Angaben von König und Becker[8] zu

---

[1] E. Flechsig: Ztschr. f. physiol. Chem. 7. S. 523 und 913 (1882/3).
[2] H. Ost u. L. Wilkening: Chem. Ztg. 34, 461 (1910).
[3] P. Klason: Cellulosechemie IV. 81 (1923).
[4] J. König: Papierzeitung 34, 461 (1910).
[5] R. Willstätter und L. Zechmeister: Berichte 46, S. 2401 (1913).
[6] A. Béchamp: Compt. rend. 42, 1210 (1856) und 51, 255 (1860).
[7] J. König u. F. Rump: Ztschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel Bd. 26, S. 177 (1914)
[8] J. König und E. Becker: Veröffentlichung d. Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Westfalen. Heft 26, Münster 1918.

annähernd übereinstimmenden Zahlen führen, so sind sie doch für die Erforschung der Zellmembran nicht verwendbar, da sie wohl ein verhältnismässig einheitliches Ligninpräparat liefern, im übrigen aber durch die stark hydrolysierende Wirkung der Säuren die Cellulose und die übrigen Kohlehydrate der Untersuchung entziehen.

Es ist deshalb erklärlich, dass die Mehrzahl der Forscher sich mit der zweiten Art der Holzaufschlussmethoden befasste, die Cellulose und Lignin voneinander trennten und beide Bestandteile der chemischen Analyse zugänglich machen.

Die ersten Arbeiten in dieser Richtung stammen von Payen[1], der mittels Salpetersäure und Natronlauge nahezu reine Cellulose darstellte. Schulze[2] verwendet zur Trennung Kaliumchlorat und Salpetersäure ohne mit Alkalien nachzubehandeln.

Die grosse Zahl der in der Literatur angegebenen Cellulosebestimmungen beruht zumeist auf der sogenannten „Weender-Methode“ von Henneberg und Stohmann[3]. Sie besteht darin, dass das zu untersuchende Material zuerst mit 1,5-prozentiger Schwefelsäure und nach dem Auswaschen mit 1,5-prozentiger Natronlauge gekocht und wieder ausgewaschen wird. Dass sich dieses Verfahren ziemlich rasch eingeführt hat, ist wohl der Einfachheit seiner Handhabung zuzuschreiben, einwandfrei ist es wohl keinesfalls, da immerhin ein beträchtlicher Teil der Cellulose zerstört wird.

Das Hauptverdienst, in der Erforschung pflanzlicher Rohprodukte einen entscheidenden Schritt vorwärts gemacht zu haben, gebührt den beiden englischen Forschern Cross und Bevan. Von ihnen stammt das noch heute zahlreich in Verwendung befindliche Verfahren[4], wonach das cellulosehaltige Material zur Entfernung der Inkrusten wechselseitig mit Chlor und Natronlauge behandelt wird. Es erfolgt eine weitgehende oxydative Aufspaltung, worauf die Spaltprodukte, die als gechlorte Phenole und Chinone angesprochen wurden, durch Alkali in lösliche Form übergeführt werden. Man erhält auf diese Weise die sogenannte „Cross-Rohfaser“, die neben der Cellulose noch einen Teil der Pentosane und etwas Asche enthält. Durch Abzug

---

[1] Payen: Compt. rend. 7. 1052 (1838).

[2] F. Schulze: Z. 1857 S. 321; Jahresber. d. Chem. 1857. S. 491.

[3] H. Pringsheim: Polysaccharide, S. 90. Springer 1923.

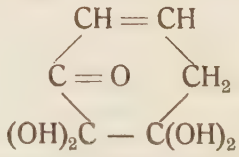
[4] C.F. Gross und E.I. Bevan: Cellulose, an outline of the Chemistry of the structural elements of plants. London 1903 S. 95. — Dieselben: J. chem. Soc. London Bd. 38. S. 666 (1880). Researches on Cellulose I. S. 95, 102 (1895). — Vgl. auch: E. Heuser und R. Sieber. Ztschr. f. ang. Chem. Bd. 26. S. 801 (1913).

dieser Bestandteile war es zum ersten Mal möglich eine einwandfreie und verlässliche Bestimmung des Reincellulosegehaltes durchzuführen.

Doch mit den Vorzügen traten auch gleichzeitig die Mängel der Methode in den Vordergrund. Heuser und Sieber[1] fanden bei ihrer Nachprüfung, dass es schwierig sei, ein gleichmässiges Durchdringen des Holzes durch das Chlor zu erzielen. Man erhält einerseits überchloriertes Material, andererseits Material, das der Einwirkung des Gases nicht genügend ausgesetzt war. Ausserdem ruft die Gegenwart von Feuchtigkeit sehr leicht die Bildung von Oxycellulose hervor.

Durch Heuser und Cassens[2] erfuhr die Aufschlussmethode eine Modifizierung. Sie lösten Chlor in Tetrachlorkohlenstoff und erreichten dadurch sowohl eine gleichmässige Durchdringung und eine Zurückdrängung der Oxydationswirkung auf Cellulose, als auch gleichzeitig eine Extraktion aller harz- und wachsartigen Bestandteile, die durch das Lösungsmittel entfernt werden.

Cross und Bevan waren wohl die ersten, die auf Grund der ungeheuren Summe von Untersuchungen, die ihren Arbeiten zu Grunde liegen, es gewagt haben, einige wohlgeordnete Bausteine aus der pflanzlichen Zellmembran herauszuschälen und diese in ein grösseres Gesamtbild einzuordnen. Zur Beurteilung der heutigen Anschauungen mag wohl die Auffassung, zu der die beiden Forscher bei der Konstitutionsaufklärung der Jutefaser gelangt sind, von Interesse sein. Sie unterschieden hier vier verschiedene Komplexe. Zunächst zwei Cellulosen: eine α-Cellulose von ziemlich grosser Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse, abgeschieden beim Aufschliessen der Faser mit Salpetersäure, Bisulfit, Permanganat, Alkali. Ferner eine β-Cellulose, die im Gemisch mit α-Cellulose zurückbleibt, wenn die Nichtcellulose durch Chlorierung entfernt worden ist, charakterisiert durch einen Methoxylgehalt. Die Nichtcellulose besteht aus einem Keto-R-Hexenbestandteil und einem Furfurol liefernden Komplex. Mit Keto-R-Hexenbestandteil bezeichnen Cross und Bevan denjenigen Faseranteil, der einer Chlorierung fähig ist, und nehmen für ihn folgende Formel an:



[1] a. a. 0.

[2] E. Heuser und H. Cassens, Papierfabrikant Nr. 28a (S. 80) 1922.

Derartige Gruppen sollen mit dem Furfurol liefernden Komplex durch Vermittlung der Hydroxylgruppen kondensiert sein zum sogenannten „Lignon“.

Für die Zusammensetzung der Jutefaser gelangen sie zu folgendem Schema:[1]

$$\underbrace{\text{Cellulose } \alpha \qquad \text{Cellulose } \beta}_{\text{Cellulose } 3\,C_6H_{10}O_5H_2O} \qquad \underbrace{\text{Furfurol liefernder Komplex} \qquad \text{Keto-R-Hexenderivat}}_{\text{Nichtcellulose oder Lignon } C_{19}H_{22}O_9}$$

Zusammenfassend kann man von dem Chlorierungsverfahren Cross' und Bevans sagen, dass es wohl auch heute noch zu den brauchbarsten Methoden der Analyse pflanzlicher Zellmembranen zählt. Immerhin muss man sich darüber klar werden, dass neben der etwas umständlichen Handhabung, vor allem die oxydierende Einwirkung des Chlors auf die Cellulose, wie sie Heuser und Sieber[2] ausdrücklich bestätigen, ein nicht zu vernachlässigender Faktor ist, so dass man auch dieser Methode wohl mit Recht mehr konventionellen als absoluten Wert beimessen kann.

Eine Methode, die durch Bühler[3] bekannt geworden ist, ist die Aufschliessung von Holz mit Phenolen, mit der sich auch später noch Renker[4], Jonas[5], Kalb und Schoeller[6] befasst haben. Die Einwirkung des Phenols bewirkt nicht nur ein Herauslösen des Ligninbestandteiles, sondern gleichzeitig erfolgt auch eine Hydrolyse der Polysaccharide. Gerade diese letztere Tatsache ist aber ein Beweis dafür, dass die Methode keine Grundlage zur Bestimmung der Gesamtkohlehydrate bietet.

Von den übrigen Methoden der Cellulosegewinnung aus Holzsubstanzen seien noch genannt die Verfahren von König[7], der mit Glycerin-Schwefelsäure unter Druck arbeitet, dann Karrer und Widmer[8], die mit Acetylbromid und Paschke[9], der mit Alkalikarbonat arbeitet.

Wenn man die Reihe der erwähnten Aufschlussmethoden überblickt, so muss man zugestehen, dass in jedem Falle ein mehr oder minder heftiger Angriff auf den Polysaccharidkomplex erfolgt, wodurch die eigentlich erstrebte quantitative Erfassung der Kohlehydrate

---

[1] C. G. Schwalbe: Die Chemie der Cellulose S. 383.
[2] E. Heuser und R. Sieber l. c.
[3] F. A. Bühler: Chem. Ind. 1903. S. 138; D. R. P. 94467.
[4] M. Renker: Die Bestimmungsmethoden der Cellulose 1910.
[5] K. G. Jonas: Ztschr. f. ang. Chem. 38, 289 (1921).
[6] L. Kalb und V. Schoeller: Cellulosechemie IV. S. 37 (1923).
[7] J. König: Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel 12 S. 385 (1906).
[8] P. Karrer und F. Widmer: Helv. Chim. Acta 4, 700 (1921).
[9] F. Paschke: Ztschr. f. ang. Chem. 34, 465 (1921).

und ihre Trennung vom Ligninbestandteil noch immer eine ungelöste Frage bleibt.

Zum Beweis dafür, wie wenig es möglich ist, zu übereinstimmenden Resultaten zu kommen, seien im folgenden die nach drei der hier genannten Methoden gefundenen Rohcellulosewerte angeführt[1].

Material	Methode	Gef. Rohcellulose in %
Fichtenholz:	Cross und Bevan	58,0
	Phenol (Bühler)	48,3
	König (Glyc.-H_2SO_4)	36,5
Buchenholz:	Cross und Bevan	62,6
	Phenol (Bühler)	64,4
	König (Glyc.-H_2SO_4)	35,9

Einen ganz neuen Weg, pflanzliche Zellmembranen aufzuschliessen, beschritt E. Schmidt. Im Verfolge der Anschauung früherer Forscher[2] hielt er im Ligninkomplex des Holzes eine chinoide Bindung für sehr wahrscheinlich, da die Abspaltung der Sulfosäure aus den Produkten der Sulfitablauge in der Zellstoffindustrie erst der Alkalischmelze bedarf, während anderseits die Addition von Bisulfit für Carbonylverbindungen spricht. Neuerdings hat diese Ansicht eine Stütze gefunden in einer Arbeit von Hilpert[3], der als wesentlichen Bestandteil der chlorierten Sulfitablauge gechlorte Chinone erkennt, die sich jedenfalls von mehrkernigen Kohlenwasserstoffen ableiten.

Auf Grund dieser Überlegung kamen E. Schmidt und E. Graumann[4] auf den Gedanken, mit Chlordioxyd das Pfanzenmaterial aufzuspalten.

In der Tat liess sich die Zellmembran hiedurch aufschliessen, mit dem ganz wesentlichen Vorteil, dass hiebei Kohlehydrate nicht angegriffen werden. E. Schmidt und R. Braunsdorf[5] haben die Einwirkung von Chlordioxyd auf organische Verbindungen untersucht und gefunden, dass ganz

[1] Aus L. Kalb und V. Schoeller: l. c.

[2] C. F. Cross, E. I. Bevan und I. E. Briggs: Chem. Ztg. 32, 725—727 (1907).

[3] S. Hilpert: Neues über die Verwertung der Sulfitablauge Z. I. 1926, 2012 und 3107.

[4] E. Schmidt und E. Graumann: B. 54 S. 1860 (1921).

[5] E. Schmidt und R. Braunsdorf: B. 55, S. 1529 (1922).

bestimmte Gruppen für die Umsetzung mit Chlordioxyd verantwortlich wären, so vor allem die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowie Phenole und phenolartige Verbindungen. Benzol ist gegen Chlordioxyd indifferent, tritt jedoch in den Kern eine NH_2 oder OH-Gruppe, so wird dieser der Umsetzung mit ClO_2 zugänglich. Bei der Einwirkung von Chlordioxyd auf pflanzliche Zellmembranen ergaben sich nun ganz neue Gesichtspunkte. Es gelang den Ligninbestandteil mit wässeriger Clordioxydlösung von der Pflanze abzuspalten, wodurch dieser nach Einwirkung einer Lösung von 2-prozentigem Natriumsulfit bei Wasserbadtemperatur in Lösung ging. Man erhält auf diese Weise völlig inkrustenfreie, unangegriffene Kohlehydrate. Der Beweis der Inkrustenfreiheit lässt sich dadurch erbringen, dass eine quantitativ ermittelte Chlordioxydmenge längere Zeit (24 Stunden) der Einwirkung von Kohlehydraten ausgesetzt, nicht abnimmt. Die quantitative Bestimmung der Chlordioxydmenge erfolgt durch Titration einer aus Jodkalilösung ausgeschiedenen äquivalenten Menge Jod mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfat.[1] Die chemische Umsetzung von Chlordioxyd mit Jodkalilösung vollzieht sich in folgender Reaktionsgleichung.[2]

$$Cl\,O_2 + 4\,J' + 4\,H' = 2\,J_2 + Cl' + 2\,H_2O.$$

E. Schmidt und E. Graumann haben massanalytisch den Nachweis erbracht, dass Polysaccharide und die sie aufbauenden Zucker sich mit $\frac{n}{20}$-Chlordioxydlösung, das entspricht einem Gehalt von 0,068 Prozent, nicht umsetzen. Da ein Aufschluss mit diesen geringen Konzentrationen sehr umständlich ist wegen der grossen zu verarbeitenden Flüssigkeitsmengen, so wurde durch G. Malyoth[3] die oberste Grenze der Chlordioxydkonzentration, bei der eine Einwirkung auf Kohlehydrate nicht stattfindet, festgelegt. Diese Grenze liegt bei einer Chlordioxydkonzentration von 0,3 Prozent. Es ist daher zweckmässig, mit einer $\frac{n}{5}$- (= 0,27-prozentigen) Chlordioxydlösung aufzuschliessen.

Die Anwendung dieses neuen Aufschlussmittels auf verschiedenartige Pflanzenzellmembranen, wie höhere Pilze, Archegoniaten sowie Phanerogamen, führte zur Erkenntnis, dass es mit Hilfe von Chlordioxyd und Natriumsulfit in Wechselwirkung möglich sei, inkrustenhaltiges Pflanzenmaterial von Inkrusten völlig zu befreien und die Kohlehydrate, die dabei nicht angegriffen werden, in reiner Form frei zu legen.

---

[1] Über die praktische Durchführung siehe „Experimenteller Teil".

[2] W. Bray: Ztschr. f. physik. Chem. 54, S. 577 (1906).
Z. f. anorg. Chem. 48, S. 217 (1906).

[3] E. Schmidt und G. Malyoth: Diss. 1925 und B. 57, 1834 (1924).

Es ergab sich nun, dass das nach der Chlordioxyd-Natriumsulfitbehandlung zurückbleibende unlösliche Polysaccharid nicht reine Cellulose vorstellte, sondern noch vergesellschaftet war mit Hemicellulosen, die sich mit 5-prozentiger Natronlauge ablösen lassen. Für diesen Bestandteil führte Schmidt die Bezeichnung „Skelettsubstanz" ein. Weiterhin zeigte sich, dass das nach dem Eindampfen der wässerigen Filtrate erhaltene Lignin einer neuerlichen Aufspaltung mit Chlordioxyd befähigt war. Die Trennung der Spaltprodukte gelingt hier durch Extraktion mit absolutem Alkohol, wobei der Ligninkörper in ein alkoholunlösliches Polysaccharid und in einen alkohollöslichen Bestandteil, vermutlich aromatischen Charakters zerfällt.

Dieser Befund berechtigt zur Aufstellung folgenden Schemas für den Aufbau der Zellmembran, wie es von E. Schmidt und Mitarbeitern[1] festgelegt wurde:

Zellmembran { Skelettsubstanz { Chitin bzw. Cellulose, vergesellschaftet mit Hemizellulosen (Hexosan und Pentosan.)
Inkruste { Hexosane und Pentosane, gekuppelt mit dem von ClO_2 angreifbaren Membranbestandteil (arom. Charakters).

Vergleicht man dieses Schema mit dem von Cross und Bevan für den Aufbau der Jutefaser[2] aufgestellten, so kann man sehr weitgehende Beziehungen feststellen. Der Komplex, den die genannten Forscher mit Cellulose α und Cellulose β bezeichnen, dürfte wohl mit den von Schmidt unter dem Namen „Skelettsubstanz" zusammengefassten Bestandteil der Zellmembran identisch sein. Es ist hiemit die Cellulose β, die nach Cross und Bevan beim Aufschluss mit Bisulfit, Alkali und Oxydationsmitteln in Lösung geht, beim Chlorierungsverfahren dagegen an der Cellulose verbleibt, nichts anderes als die von Schmidt erhaltene Hemicellulose, die mit der Cellulose vergesellschaftet ist, durch Natronlauge sich ablösen[3] und mit Alkohol wieder fällen lässt. Der Furfurol liefernde Komplex, der zu dem von Cross und Bevan mit „Lignon" bezeichneten Bestandteil gehört, findet sich im Schmidtschen Aufbauschema wieder als Baustein der Inkruste in Gestalt der Hexosane und Pentosane, die mit dem Namen „Hemicellulosen der Inkrusten" (abgekürzt H_J)[4] bezeichnet werden im Gegensatz zu den „Hemicellulosen der Skelettsubstanz (abgekürzt H_S)[4].

Zusammenfassend kann man somit sagen, dass die von Cross und Bevan

[1] E. Schmidt, E. Geisler, P. Arndt, F. Ihlow: B. 56, 23 (1923).
[2] Vgl. S. 13.
[3] Nach dem Verfahren von H. I. Wheeler und B. Tollens: Ann. 254 S. 307 (1889).
[4] E. Schmidt, W. Haag, L. Sperling: B. 58 S. 1397 (1925).

„Cellulose β“ und „Furfurol liefernder Komplex“ genannten Bestandteile identisch sind mit den von Schmidt in der Faser erhaltenen „Hemicellulosen“, für die sich auf Grund der beim Chlordioxydaufschluss gefundenen Ergebnisse eine zweifache Verteilung in der Pflanzenfaser ergibt, wobei einerseits H_J an den von Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteil, andererseits H_S, zur Skelettsubstanz gehörig, an die Cellulose bzw. das Chitin gebunden sind. Für die Übersichtlichkeit des Aufbaus der einzelnen Bausteine ist diese Zweiteilung von hervorragendem Werte, im Gegensatz zu der bisher befürworteten Dreiteilung der Zellmembran in ihre selbständigen Bestandteile: Inkruste, Hemicellulosen bzw. Pentosane, Cellulose bzw. Chitin.[1]

Um z. B. die Inkrustenmenge einer Zellmembran zu bestimmen, ermittelt man quantitativ ihre Skelettsubstanz unter Berücksichtigung von Asche, Extraktivstoffen und Feuchtigkeit des Ausgangsmaterials und subtrahiert diese von 100.

Wenn somit E. Heuser in seiner letzten Erwiderung[2] die Behauptung aufstellt, die Einführung des neuen Begriffes „Skelettsubstanz“ schaffe nur Unklarheit und Verwirrung, so kann man mit vollem Rechte entgegnen, dass gerade dadurch die neueren Vorstellungen über den Aufbau der pflanzlichen Zellmembran ganz wesentlich an Klarheit gewonnen haben.

Die Skelettsubstanz, die nur dann in reiner Form vorliegt, wenn sie gegen Chlordioxyd stabil geworden ist, ist gerade hierdurch ein scharf definierter Begriff geworden, der für jede Pflanzengattung ein eindeutiges Charakteristikum bleibt. Ganz im Gegensatz hiezu steht die sogenannte „Cross-Rohfaser“, wie sie beim Chlorierungsverfahren erhalten wird, die je nach Dauer der Chloreinwirkung grössere oder geringere Mengen an Hydro- oder Oxycellulose enthält und allein dadurch ein Gebilde von sehr wechselnder Einheitlichkeit darstellt. Wenn es gestattet ist an dieser Stelle nochmals einen prinzipiellen Punkt anzuführen, durch den sich die beiden Verfahren — Chlorierung einerseits, Einwirkung von Chlordioxyd andererseits — unterscheiden, so ist es derjenige, bei dem jeweils festgestellt wird, wann das untersuchte Pflanzenmaterial von inkrustierenden Bestandteilen frei ist. Dieser Punkt wird beim Chlordioxydverfahren dadurch ermittelt, dass eine titrierte Menge Chlordioxyd nach 24stündigem Stehen über der Skelettsubstanz ihren Titer beibehält, beim Chlorierungsverfahren dagegen dadurch, dass die Menge der während des Prozesses gebildeten Salzsäure, die allmählich abnimmt, plötzlich durch Eintritt einer neuen Reaktion wieder ansteigt, und zwar infolge

[1] l. c. B. 58, 1397 (1925).

[2] E. Heuser B. 59, 598 (1926).

der Bildung von Oxycellulose. Wir können also im ersten Falle das tatsächliche Ende einer Reaktion erkennen, im zweiten Falle dagegen erfolgt ein neuer Vorgang, der bedingt ist durch einen Angriff auf die Cellulose. Diese Tatsache ist von hervorragender Bedeutung und sie muss dem Chlordioxydverfahren unbedingt den Vorzug geben. Dazu kommt, dass nach dem Chlorierungsverfahren die H_J durch weitgehenden Abbau vollkommen verloren gehen, da sie weit empfindlicher sind als H_S, während nach dem ClO_2-Verfahren letztere völlig erhalten bleiben.

Es war sehr naheliegend, dass diese eigenartig selektive Wirkungsweise des Chlordioxyds die Anregung gab zu der Überlegung, dass die beiden Hemicellulosenteile, die sich einerseits bei der Skelettsubstanz, anderseits beim Lignin vorfinden, auf besondere Art mit ihren Muttersubstanzen — falls man sich dieses Ausdrucks bedienen darf — verknüpft sein müssen. Die Ergebnisse der weiteren Arbeiten, wie sie vor allem von L. Sperling[1] an der Zellmembran von Flachs und Hanf zur Durchführung gelangten, führten zu der Wahrscheinlichkeit, dass hier eine chemische Bindung vorliegt. Die Berechtigung dieser Auffassung folgt aus der Auffindung von Säuren in den Hemicellulosen, die bei der Analyse der H_S einerseits als Glukuronsäure, bei der Analyse der H_J anderseits als Galakturonsäure erkannt wurden. „Die pflanzliche Zellmembran erweist sich demnach, in grossen Zügen betrachtet, als ein zweifacher Ester, deren Alkohol in der Skelettsubstanz die Cellulose bezw. das Chitin, in der Inkruste der von Chlordioxyd angreifbare Membranbestandteil ist."

Bei der Einwirkung von Chlordioxyd auf die pflanzliche Zellmembran werden wasserunlösliche Bestandteile derselben in wasserlösliche Umsetzungsprodukte übergeführt, die aus Oxydationsprodukten des angegriffenen Membranbestandteils und aus Kohlehydraten bestehen. Als Ursache für die Bildung dieser in Lösung gegangenen und demnach bei Isolierung des Ligninbestandteils wiedergewonnenen Kohlehydrate kommt Hydrolyse durch Salzsäure, wie sie bei der Oxydationswirkung von Chlordioxyd entsteht, nicht in Betracht. Am Buchenholz[2] konnte das mit Sicherheit festgestellt werden. Es liegt also der Gedanke an eine ursprüngliche Verkettung der beiden Spaltstücke sehr nahe. Der Hauptbestandteil der in Lösung gegangenen Kohlehydrate ist wahrscheinlich Galakturonsäure, deren oxydative Bildung durch Chlordioxyd ausgeschlossen ist. Der quantitative Nachweis dieser Säure be-

[1] L. Sperling: Dissert. Berlin 1924.
[2] l. c. B. 58,1401 (1925).

ruht auf der Methode von Tollens-Lefèvre, wobei durch Destillation mit 12-prozentiger Salzsäure Kohlendioxyd abgespalten und durch Gewichtszunahme nach Absorption im Kali-Apparat bestimmt wird. Qualitativ kann man die Anwesenheit der erwähnten Säure auch daran erkennen, dass die elektro-dialysierten Polysaccharide gegenüber Lackmus saure Reaktion zeigen. Bei der Kalischmelze des Lignins, das aus den Laugen des Sulfitkochprozesses und nach Willstätter durch Salzsäurehydrolyse gewonnen wurde, ist stets die Bildung von Protocatechusäure und Brenzkatechin[1] beobachtet worden, was zu der Annahme führt, das Lignin besitze phenolischen Charakter. In diesem Zusammenhang folgert Schmidt dass als Bindung zwischen dem von Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteil und den Polysacchariden die eines Esters für möglich zu halten sei. Neben dieser Esterbindung erscheint eine glucosidische Verknüpfung der Polysaccharide mit dem von Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteil nicht unwahrscheinlich.

Zusammenfassend ergibt sich also, dass durch die oxydierende Wirkung des Chlordioxyds eine Teilung der Zellmembran in zwei grosse Komponenten erfolgt: „Skelettsubstanz“ und „Lignin“, die in ihrer Zusammensetzung nur individualisiert sind durch die Art der untersuchten Pflanzengattung. Die Bedeutung dieser Komponenten im chemichen Aufbau des Pflanzenorganismus sei in den beiden folgenden Abschnitten besprochen.

I. Skelettsubstanz.

Die Skelettsubstanz, wie sie bei der wechselseitigen Einwirkung von Chlordioxyd und zweiprozentigem Natriumsulfit auf pflanzliche Zellmembranen erhalten wird, stellt im reinem Zustand ein farbloses, rein weisses, leicht quellbares Kolloid von Faserstruktur vor. Sie ist in 96-prozentigem Alkohol suspendiert unbeschränkt haltbar. Charakteristisch ist ihre Spaltbarkeit mit Hilfe von Alkali in zwei Bestandteile. Nach der Methode von Wheeler und Tollens lässt sich mit 5-prozentiger Natronlauge in der Kälte eine Gruppe von Hexosanen und Pentosanen abtrennen, die unter dem Namen Hemicellulosen (H_S) zusammengefasst werden. Zurück bleibt die sogenannte „Reincellulose“, die nur mehr einen ganz geringen Anteil an furfurolabspaltenden Produkten enthält, deren Entfernung indes auch nach längerer Einwirkung der Lauge nicht möglich ist.[2] Im übrigen besteht diese Reincellulose aus einer unbekannten Zahl polymerer Glukoseanhydridgruppen, deren gegenseitige

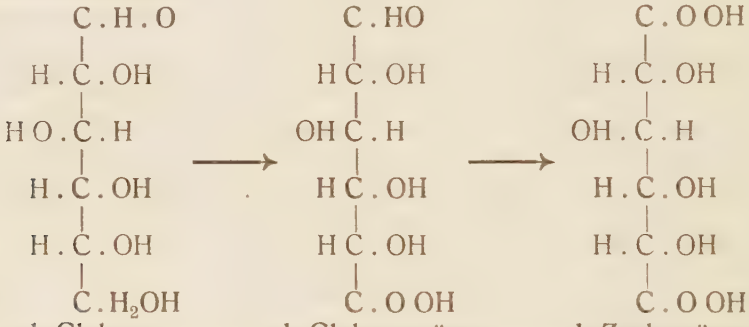
[1] K. H. Melander C 1919 I. 862: M. Hönig u. W. Fuchs M. 49, 341 (1919). E. Heuser und A. Winsvold: Cellulosechemie 1923, 49 ff u. 62 ff.

[2] E. Heuser und H. Haug: Ztschr. f. ang. Chem. 99, 103, 166, 172 (1918).

Verkettung bis heute von einer Reihe von Forschern verschiedenartig diskutiert worden ist, wie die Betrachtung der von Tollens,[1] Cross und Bevan[2], Green[3], Vignon[4] und anderen aufgestellten Celluloseformeln zeigt.

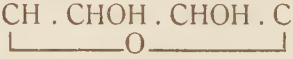
Bei der Analyse der Hemicellulosen (H_S), die aus dem Natronlauge-Extrakt mit Alkohol ausgefällt werden, ergab sich, wie an einer Reihe untersuchter Pflanzenmaterialien nachgewiesen werden konnte, die Gegenwart einer bei der Destillation mit 12-prozentiger Salzsäure nach Tollens-Lefèvre Furfurol und Kohlendioxyd abspaltenden Säure. Da diese eigenartige Reaktion nur bestimmten Zuckerkarbonsäuren zukommt, so konnte es sich hier nur um die Frage der beiden isomeren Oxy-Aldehydmonokarbonsäuren mit 6 C-Atomen, Glukuronsäure und Galakturonsäure handeln.

Die Glukuronsäure leitet sich ab von der Glukose und bildet bei der Oxydation Zuckersäure



d-Glukose. d-Glukuronsäure. d-Zuckersäure.

Sie ist eine schon seit langer Zeit bekannte Verbindung, die in freiem Zustand als gut kristallisierendes γ-Lakton, das Glukuron, beständig ist

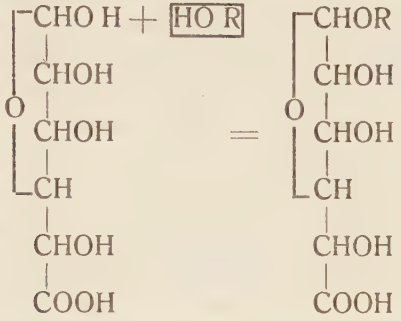


Glukuron.

In der Natur wurde sie in gebundener Form zunächst nur im tierischen Organismus als sogenannter „Paarling", im Harn[5] und im Blute[6] gefunden, wo sie im Stoffwechsel aus Traubenzucker gebildet wird. Besondere Bedeutung kommt ihr hiebei deshalb zu, weil es dadurch möglich ist, giftige Stoffe im Organismus (z. B. Phenol, Thymol, Menthol usw.) unschädlich zu machen.

[1] B. Tollens: Handbuch der Kohlehydrate, Leipzig 1914 S. 565.
[2] C. F. Cross und E. I. Bevan: J. chem. Soc. London 79, 366 (1901).
[3] S. M. Green: J. chem. Soc. London 81, 811 (1906).
[4] L. Vignon: Bull. Soc. chim. Franze 21, 599 (1899).
[5] M. Jaffé: Ztschr. f. physiol. Chem. 2, 47 (1878); O. Schmiedeberg und H. Meyer; 3, 422 (1879)
[6] P. Mayer: Ztschr. f. physiol. Chem. 32, 518 (1901).

Die Paarung erfolgt unter Austritt von einem Mol. Wasser zwischen dem glukosidischen Hydroxyl der Säure und dem des Paarlings in der folgenden Weise:[1]



Die Untersuchung dieser Stoffwechselprodukte hat die Kenntnis der Säure in weitgehendem Masse gefördert.[2]

Im Pflanzenorganismus dagegen konnte die Glukuronsäure bis heute nur in einzelnen, wenigen Fällen gefunden werden, so von van der Haar[3] bei der Analyse des Kastaniensamensaponins und des Traganthgummis, von Tschirch und Gauchmann[4] bei der Hydrolyse der Glyzyrrhizinsäure. Schwalbe und Feldtmann[6] ist es in jüngster Zeit gelungen in gebleichtem Strohzellstoff die Glukuronsäure sowohl quantitativ zu bestimmen als auch qualitativ sie in Form ihres Cinchoninsalzes zu isolieren nach den Angaben von Ehrlich[5]. Ehrlich selbst hat die kristallinische Form der freien Säure als Bestandteil des Rübensaponins mit Sicherheit festgestellt.[6] Als qualitativer Nachweis konnte bei allen diesen Untersuchungen der positive Ausfall der Naphtoresorcinprobe[7] erbracht werden, die Bildung eines Farbstoffs beim Erhitzen mit Naphtoresorcin und Salzsäure, der sich in Äther, Benzol und Chloroform mit blauvioletter Farbe löst; die Lösung zeigt auch ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit breiten Banden vom Gelb bis zum Grün. Selbstverständlich kann diese Reaktion kein absoluter Beweis für die Gegenwart von Glukuronsäure sein, da isomere Verbindungen die gleiche Reaktion geben; immerhin ist es eine wertvolle Ergänzung der bereits auf anderem Wege gewonnenen Erkenntnis.

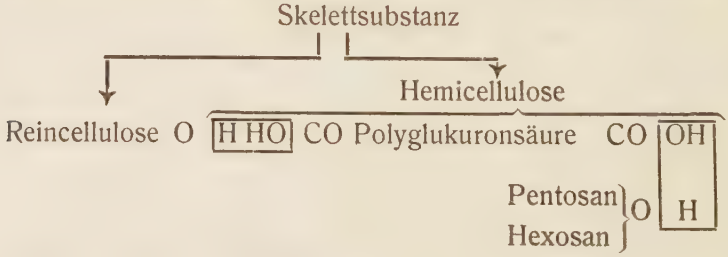
[1] H. Pringsheim: Zuckerchemie (Leipzig 1925) S. 39.
[2] Vgl. C. Neuberg: „Der Harn". (Berlin 1911).
[3] A. W. van der Haar: Rec. des Traveaux chin. d. Pays-Bas 42, 1082 (1923).
[4] H. Tschirch und S. Gauchmann: Arch. f. Pharm. 246, 545—558 (1908).
[5] C. G. Schwalbe und G. A. Feldtmann: B. 58, 1534 (1925).
[6] F. Ehrlich: Chem. Ztg. 41, 197 (1917).
[7] F. Ehrlich und K. Rehorst: B. 58, 1989 (1925).

Gerade da Schwalbe uud Feldtmann in gebleichtem — also von Inkrusten befreitem — Strohzellstoff den Befund Sperlings[1] bestätigen konnten, liegt die Vermutung sehr nahe, dass sich die Verhältnisse in ähnlich gebauten Zellmembranen in analoger Weise wiederfinden, und dies konnte bis heute an der Buche in einer von F. Föckerer[2], an Fucus serratus (Algen) von F. Vocke[3], durchgeführten Untersuchung, sowie in vorliegender Arbeit an der Tanne in weitgehendem Masse bestätigt werden.

Wie wir heute wissen, liegt die Glukuronsäure in polymerer Form vor, die in Fucus serratus in zwei Modifikationen isoliert werden konnte, einer durch verdünnte Schwefelsäure hydrolysierbaren und einer zweiten äusserst stabilen Form, die selbst dem Angriff konzentrierter Säuren hartnäckigen Widerstand leistet.

Weitere eingehende Untersuchungen ergaben, dass sich diese Säure durch das ganze Pflanzenreich hindurchzieht, so dass man heute die Berechtigung hat, anzunehmen, dass die Cellulose mit den Hemicellulosen über die Polyglukuronsäure vergesellschaftet ist, denn tief- und höchststehende Pflanzen zeigen alle den gleichen Bauplan. Die Ursache dafür, dass in früheren Untersuchungen die Gegenwart dieser Säure nicht erkannt wurde, ist wohl darauf zurückzuführen, dass sie in den zumeist untersuchten Nadelhölzern nur in geringer Menge vorkommt. Man war gewöhnlich stets darauf bedacht, möglichst reine Cellulose darzustellen und deshalb wurden die mit Natronlauge abgespaltenen Anteile nicht näher untersucht. Durch die Natronlaugebehandlung nach Wheeler-Tollens, die im Lichte der Estertheorie als Verseifung betrachtet werden muss, wird die Säure derartig angereichert, dass an ihrer Existenz kein Zweifel ist, während sie in der Skelettsubstanz — in nur wenigen Prozenten vorhanden — nur schwer aufzufinden war.

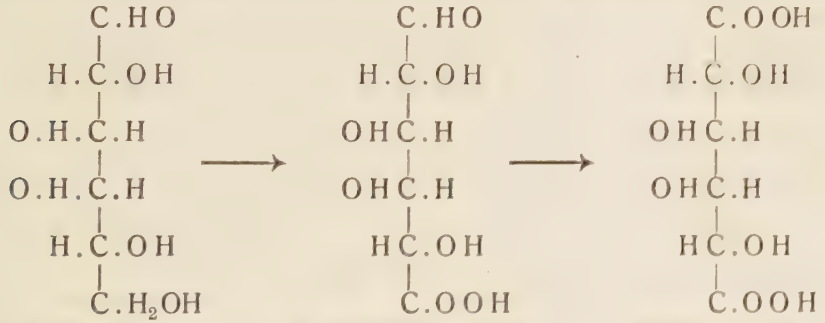
Auf Grund dieser Ergebnisse darf man vielleicht zusammenfassend für den Aufbau der Skelettsubstanz folgendes Schema in Erwägung ziehen.



[1] l. c.
[2] F. Föckerer: Diss. München (1926).†
[3] E. Schmidt und F. Vocke: B. 59, 1585 (1926).

II. Die Ligninsubstanz.

Das Lignin ist der bei der Natriumsulfitbehandlung in Lösung gegangene Bestandteil des Holzes. Die Lösungen werden durch Dialyse gegen destilliertes Wasser von Salzen befreit und dann unter gelinden Bedingungen — im Vakuum oder im Faust-Heimschen Apparat — zur Trockne verdampft. Das reine Präparat ist ein braunes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver. In eigenartiger Weise ist nun diese Substanz neuerdings einer Aufspaltung mit Chlordioxyd fähig, worauf ein Teil mit Alkohol direkt in Lösung geht, während der zweite einen Polysaccharidkomplex vorstellt. Dieser alkohollösliche Bestandteil, der aus seinen Lösungen durch Eindampfen wieder gewonnen wird, ist bis jetzt noch wenig untersucht. Er besteht wahrscheinlich aus Spaltstücken einer aromatischen Komponente, wie sie von einer grossen Zahl von Forschern[1] im Lignin vermutet wird. Charakteristisch für diese, in reinem Zustand gelb gefärbte, amorphe Substanz ist ein starkes Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung, Löslichkeit in Alkali und hieraus Fällbarkeit in Alkohol. Eine genauere Vorstellung hierüber besteht jedoch noch nicht. Eingehender hingegen untersucht ist der Polysaccharidbestandteil, die Hemicellulosen der Inkrusten (H_J). Diese zerfallen zunächst wiederum in einen Hexosan- und Pentosankomplex, ausserdem findet sich stets eine Aldehydsäure, die sowohl durch die Naphtoresorcinreaktion, als auch durch die Lefèvresche Methode nachzuweisen ist. Es handelt sich hier mit grosser Wahrscheinlichkeit um das Isomere der Glukuronsäure, die Galaktursonsäure. Diese Aldehydkarbonsäure leitet sich von der Galaktose ab



d-Galaktose — d-Galakturonsäure — Schleimsäure.

und geht bei der Oxydation in Schleimsäure über.

---

[1] Vgl. E. Heuser und A. Winsvold: B. 56, 902 (1923).

Die Galakturonsäure konnte bis jetzt nur im Pflanzenreich gefunden werden und zwar zum ersten Mal von Ehrlich im Pektin der Zuckerrüben. Er kam auf Grund der Aciditätsreaktionen zu der Überzeugung, dass sie hier als vierfach molekulare Komplexverbindung vorliege. Es gelang ihm, diesen polymeren Körper durch Hydrolyse mit 1-prozentiger Oxalsäurelösung aufzuspalten und durch charakteristische Reaktionen — Reduktion von Fehlingscher Lösung in der Kälte, positiver Ausfall der Naphtoresorcinreaktion, Isolierung des Cinchoninsalzes, Oxydation zur Schleimsäure — das Vorhandensein der Säure zu bestätigen.

In einer neueren Arbeit[1] ist es Ehrlich gelungen, die Zusammensetzung des Zuckerrübenpektins genau zu definieren und dabei die d-Galakturonsäure als wesentlichen Bestandteil zu isolieren.

Er konnte durch Spaltung mit Alkali oder noch besser mit verdünnter Salzsäure aus dem wasserlöslichen Pektin eine zuckerfreie Substanz von ausgesprochen saurem Charakter isolieren, die sich zunächst als ein polymeres Anhydrid der d-Galakturonsäure von der Formel ($C_6H_{10}O_7 — H_2O$) erwies. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Salzsäure ganz unlöslich, liefert wasserlösliche Alkalisalze und gibt mit Metallsalzen dicke, flockige Niederschläge. Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren oder schneller unter Druck liessen sich aus dieser Polysäure stark reduzierende Lösungen von schwacher Rechtsdrehung erhalten, die nur Galakturonsäure enthielten. Durch Reinigung über das Bariumsalz wurde hieraus zum ersten Mal kristallisierte d-Galakturonsäure erhalten. Diese Polygalakturonsäuren stellen einen ganz neuartigen Typ von Karboxyl tragenden Polysacchariden vor, die allem Anschein nach von allergrösster Bedeutung für die Pflanzenchemie sein werden.

Das äusserst stabile Verhalten der Polysäure, ihre ungeheure Resistenz gegenüber hydrolysierenden Agentien legt die Vermutung nahe, dass es sich hier um eine neue Art saccharidischer Verkettung handelt. Da die Carboxylgruppen dieser Säure in der Pflanze verestert zu sein scheinen und die Skelettsubstanz keine reduzierenden Wirkungen ausübt, so muss die gegenseitige Verkettung der Polysäure an der Aldehydgruppe erfolgen. Es ist vielleicht nicht von der Hand zu weisen, wenn man annimmt, dass die Carbonylgruppe der einen Säurehälfte mit einer Hydroxylgruppe der zweiten und umgekehrt die Carbonylgruppe der zweiten Säurehälfte mit einer Hydroxylpruppe der ersten sich zu einem ringförmigen Gebilde vereinigt. Diese Annahme mag die grosse Widerstandskraft erklären, die diese Substanzen der Hydrolyse entgegensetzen.

[1] F. Ehrlich und R. v. Sommerfeld: Biochem. Ztschr. 168, S. 263 ff. (1926).

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Beschaffung und Reinigung des Ausgangsmaterials.

Zur Durchführung der Untersuchungen diente das Sägmehl einer 51jährigen Weisstanne (abies pectinata). Der Baum, der aus Weitnau im bayrischen Allgäu stammt, war im Winter, also nach Beendigung der Wachstumsperiode, gefällt worden. Nach einjährigem Lagern wurde der entrindete Stamm in Bretter zerschnitten und das anfallende Sägmehl, frei von fremden Bestandteilen, in einem sauberen Leintuch aufgefangen.

Das Material wurde zunächst von gröberen Rinden- und Holzbestandteilen durch Aussuchen befreit, dann in einer Mühle gemahlen und durch ein Sieb mit 0,5 mm Maschenweite gesiebt.

Zur Entfernung der anorganischen Bestandteile wurde das Holz acht Stunden mit destilliertem Wasser geschüttelt (und zwar auf 500 Gramm Holz vier Liter destilliertes Wasser). Um die harz- und wachsartigen Stoffe zu extrahieren, wurde von dem wässerigen Extrakt abgesaugt und das feuchte Material mit der gleichen Menge Aceton versetzt. Das Verfahren, die Harzbestandteile mit Aceton in der Kälte herauszulösen, stammt von Willstätter und Ungar.[1] Es hat den grossen Vorteil, dass eine eventuelle Veränderung der Zellmembran, wie sie bei früheren Arbeiten vor allem nach Extraktion in der Hitze nahelag, hier völlig ausgeschlossen ist. Nach 48stündigem Schütteln wurde das Aceton erneuert und weiter 48 Stunden extrahiert. Diese Behandlung wurde im ganzen fünfmal wiederholt. Hierauf wurde eine Rückstandsbestimmung der extrahierten Stoffe vorgenommen nach folgender Vorschrift:

10g auf der Handwage abgewogenes, bereits extrahiertes Holz werden mit 200 cm^3 Aceton übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird klar filtriert, vom Filtrat 80 cm^3 herauspippetiert und in einem tarierten Schälchen zur Trockne verdampft. Die erhaltene Menge Rückstand wird auf 100g Holz umgerechnet.

Die nach fünfmaliger Extraktion ausgeführte Rückstandsbestimmung ergab einen Wert von 0,142 Prozent (bezogen auf Holz), der durch weitere Extraktion erniedrigt werden konnte. Die Acetonmenge wurde jeweils nach 24 Stunden erneuert und, um den Gang der Extraktion zu verfolgen, eine Reihe von Rückstandsbestimmungen vorgenommen.

[1] R. Willstätter und E. Ungar Diss. Zürich 1914.

Im folgenden sind diese Bestimmungen angeführt.

Zahl der Extraktionen:	Rückstand in 80 cm^3 Aceton	Rückstand in Proz. bez. auf Holz
V. (je 48 Std.)	0,0057 g	0,142
VIII. (VI, VII, VIII je 24 Std).	0,0033 g	0,082
IX. (weitere 24 Std.)	0,0017 g	0,043
XI. (X. und XI. je 24 Std.)	0,0005 g	0,013

Nach elf Extraktionen betrug der Rückstand nur noch 0,013 Prozent, eine Weiterbehandlung war nicht nötig.

Eine in einer getrennten Probe vorgenommene Extraktion mit Aceton bei Siedetemperatur zeigte nach der Rückstandsbestimmung keinen wesentlichen Vorteil gegenüber der Behandlung in der Kälte.

II. Die Skelettsubstanz.

1. Darstellung durch Aufschluss mit Chlordioxyd.

Die Darstellung der zum Aufschluss benötigten Chlordioxydlösungen erfolgt nach der von E. Schmidt und Mitarbeitern angegebenen Vorschrift[1]. Wie durch G. Malyoth[2] festgestellt wurde, ist die für den Aufschluss zweckmässigste Konzentration ein Gehalt von 0,27 Prozent.

Die im folgenden angewandten Lösungen hatten, wie durch Titration ermittelt wurde, einen Gehalt von 0,266 Prozent.

100 Gramm lufttrockenen, mit Aceton extrahierten Holzes werden in einer braunen 7 l-Pulverflasche mit drei Liter Chlordioxydlösung (0,266 Prozent) übergossen, der Stopfen mit einer Ligatur verschlossen und die Flasche liegend in diffusem Tageslicht aufbewahrt. Nach 48 Stunden ist die Lösung verbraucht d. h. der Geruch nach Chlordioxyd war verschwunden. Das Holz wurde deshalb abgesaugt und neuerdings mit drei Liter Chlordioxydlösung (0,266 Prozent) versetzt. Nach weiteren 24 Stunden wurde vom unverbrauchten Chlordioxyd abgesaugt, gut nachgewaschen, dann in eine grosse Porzellanschale übergespült und so lange (ein bis zwei Stunden) mit destilliertem Wasser turbiniert, bis sich Jodkalium-Stärkepapier nicht mehr blau färbte und damit die Abwesenheit von Chlordioxyd bestätigte.

Das reine, goldgelb gefärbte Material wird zur Entfernung der löslich gewordenen Inkrusten in einer Porzellanschale mit eineinhalb Liter einer

[1] E. Schmidt und Mitarbeiter: B. 56 S. 25 (1923).
[2] l. c.

2-prozentigen wässerigen Lösung von Natriumsulfit (Merck puriss.) übergossen und eineinhalb Stunden am Wasserbad erwärmt. Von Zeit zu Zeit wird mit rotem Lackmuspapier geprüft, ob das Alkali verbraucht war. War dies der Fall, so wurde neuerdings vorsichtig so lange von einer konzentrierteren Lösung von Na_2SO_3 zugegeben, bis Lackmus wieder einen Alkaligehalt anzeigte. Hierauf wurde von der dunkel gefärbten Lösung abfiltriert, mit heissem (70° bis 80°) Wasser gründlich ausgewaschen, in zwei Liter destilliertem Wasser aufgeschlämmt und nochmals eine Stunde am Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde abgesaugt, noch einige Male nachgewaschen, scharf abgepresst und das Material neuerdings wie oben der Behandlung mit Chlordioxydlösung ausgesetzt.

Nachdem diese wechselseitige Behandlung des Holzes siebenmal wiederholt war, wurde das Material weiss und nach dem neunten Aufschluss gab der Lagerversuch nur noch einen Fehler von 0,72 %.

Qualitativ lässt sich die Reinheit an inkrustierenden Substanzen dadurch nachweisen, dass sich eine Probe des abgepressten Materials fast farblos in konzentrierter Schwefelsäure auflöst.

Die Durchführung des Lagerversuchs gestaltet sich nach folgender Vorschrift:

Nach der Natriumsulfitbehandlung werden ca. 3 g abgepresstes Material mit 100 cm³ Wasser übergossen und um eventuelle Spuren von Alkali oder schwefliger Säure zu vernichten, mit 2 cm³ $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure versetzt. Nach 24 Stunden wird abfiltriert, gut nachgewaschen und von der Substanz je 1 g in zwei mit 100 cm³ Wasser und 1 cm³ $\frac{n}{10}$-H_2SO_4 gefüllte Titrierkölbchen gegeben. Hierauf lässt man aus der Chlordioxydbürette je 10 cm³ einer auf ca 7° abgekühlten, gleichmässig durchmengten $\frac{n}{10}$-Chlordioxydlösung so langsam zulaufen, dass letztere das vorhandene Wasser unterschichtet. Dann wird mit dem Aufsatz luftdicht verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt. In gleicher Weise werden 2 weitere Titrierkölbchen mit 100 cm³ Wasser und 10 cm³ derselben $\frac{n}{10}$-Chlordioxydlösung gefüllt. Letztere dienen als Vergleichslösung und werden sofort mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Titration des Chlordioxydgehaltes der Lagerproben erfolgt nach 24 Stunden. Aus der Differenz der beiden Mittelwerte wird der prozentuale Fehler errechnet. Als oberste Grenze der Lagerbeständigkeit wird ein Fehler von $\pm$ 2 % festgelegt.

Bei obiger Substanz ergibt der Lagerversuch:

Vergleichslösung:	Angew. cm³	$Na_2S_2O_3$	9,10 9,11	9,105
Lagerprobe:	Gefundene cm³	$Na_2S_2O_3$	9,00 9,08	9,04

Prozentualer Fehler: 0,72 %.

In der gleichen Weise wurde eine weitere Menge von 200 Gramm Holz dem Aufschluss mit Chlordioxyd und Natrumsulfit unterworfen. Da diesmal der Chlordioxydgehalt der angewandten Lösungen etwas niedriger gehalten wurde — im Durchschnitt 0,19 % — konnte erst nach zwölf Aufschlüssen die Lagerbeständigkeit festgestellt werden.

Der Lagerversuch ergab:

Vergleichslsg:	Angew. cm^3	$Na_2S_2O_3$	10,30 10,20	10,25
Lagerprobe:	Gefunden cm^3	$Na_2S_2O_3$	10,15 10,15	10,15
	Prozentualer Fehler:			0,98 %.

Die nun reinen Skelettsubstanzen werden scharf abgepresst und das Wasser durch 96-prozentigen Alkohol verdrängt. Nach 24 Stunden wird der Alkohol erneuert. Unter Alkohol ist das Material unbeschränkt haltbar.

2. Analyse der Skelettsubstanz.

Die Trocknung der Substanzen bis zur Gewichtskonstanz erfolgt in Hoch-Vakuum-Pistolen bei 78° und einem Druck von 0,0001 mm. Vorher wird der Alkohol vollkommen durch Wasser verdrängt, scharf abgepresst und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd vorgetrocknet.

a) Bestimmung von Feuchtigkeit und Asche:

No.	Einwage	Gef. Feuchtigkeit	Gef. Asche	In Prozent Feuchtigk.	In Prozent Asche
1.	0,7762	0,0247	—	3,16 %	—
2.	0,3566	0,0148	—	3,25 %	—
3.	1,0367	—	0,0023		0,22 %
4.	0,3272	—	0,0010		0.30 %

Im Mittel: 3,20 % Feuchtigkeit
0,26 % Asche } 3,46 %.

b) Bestimmung der Aldehydsäure[1] und Kritik der Methode.

Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß Aldehydmonokarbonsäuren bei der Salzsäuredestillation Kohlendioxyd abspalten nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_7 = C_5H_4O_2 + 3\,H_2O + C\,O_2.$$

[1] K. U. Lefèvre: Untersuchungen über die Glukuronsäure, Diss. Göttingen 1907.

Man fängt die abgespaltene Kohlensäure in einem Absorptionsapparat mit gesättigter Kalilauge auf. Die durch Wägung erhaltene Menge muß mit vier multipliziert werden, um zum Gewichte des vorhandenen Laktons zu gelangen.

Die Durchführung erfolgte nach den Angaben von van der Haar[1], und ergab folgende Werte:

No.	Einwage*	Gef. Menge CO_2	Gef. Säurelakton	In Prozenten
1.	1,1006	0,0049	0,0196	1,78%
2.	1,0987	0,0064	0,0256	2,33%

Im Mittel: 2,06 Prozent.

Die Methode erwies sich als brauchbar bei Substanzen mit einem Säuregehalt von mindestens 10 bis 15 Prozent. Dagegen waren die Ergebnisse für geringere Werte, wie in einer Reihe von Kontrollbestimmungen festgestellt werden konnte, sehr schwankend. Wahrscheinlich spielt hier auch die Art der Verkettung im Polysaccharidkomplex eine Rolle, die jeweils eine leichtere oder schwerere Abspaltung zur Folge hat. Hiezu kommt die Beurteilung der durch die Methode bedingten Genauigkeitsgrenze. Van der Haar findet bei einer Leerbestimmung mit einem Gemisch von 350 mg Saccharid 2 mg Kohlendioxyd, entsprechend einer Säure von ca. 2 Prozent. Da die in der Skelettsubstanz gefundene Säuremenge ungefähr diesem Wert entspricht, so kann dieses Ergebnis natürlich bei dem der Methode anhaftenden Fehler keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben. Daß jedoch in der Skelettsubstanz auf jeden Fall Aldehydsäure vorhanden sein muß, geht daraus hervor, daß sich in den abgespaltenen Hemicellulosen nach der Lefèvreschen Methode 9,87 Prozent Säure finden. Diese Menge muß also auch in der Skelettsubstanz enthalten sein. Rechnet man diesen Wert prozentual auf Skelettsubstanz um, so ergibt sich ein Säurewert von 1,28 Prozent, während auf direktem Wege im Mittel 2,06 Prozent erhalten wurden. Die Differenz von 0,79 Prozent dürfte wohl auf die Ungenauigkeit der Methode und auf die Verluste bei der präparativen Darstellung der H_s zurückzuführen sein.

[1] A. W. van der Haar Anleitung z. Nachweis, z. Trennung und Best. von Monosacch. und Aldehydsäuren. S. 71.

*Die Einwagen sind absolut trocken und aschefrei.

Aus den obigen Bestimmungen errechnet sich somit ein prozentualer Fehler (Abweichung vom Mittelwert) von 13,6 Prozent.

Diese Werte können also nur ein qualitatives Bild über den Gehalt der Skelettsubstanz an Aldehydsäure geben.

c) Bestimmung der Pentosane nach Krüger-Tollens.

Tollens und Stone[1] fanden, daß Pentosan und Pentosan erzeugende Stoffe bei der Destillation mit verdünnter (12 prozentiger) Salzsäure Furfurol liefern und bestimmten dieses mit Ammoniak als Furfurolamid, was aber zu niedrige Werte ergab. Ganz wesentlich verbessert wurde die Methode durch Tollens und Krüger[2], die das Fufurol mit Phloroglucin fällten und gewichtsanalytisch bestimmten. Die Methode ist international geworden, trägt aber konventionellen Charakter, da es infolge verschiedener Nebenreaktionen nicht gelingt, die Pentosen absolut quantitativ zu erfassen. In einer neueren Arbeit hat W. Gierisch[3] diese Verhältnisse eingehend untersucht und gezeigt, daß auch Cellulose und Oxycellulose ein mit Phloroglucin fällbares Destillat von Oxymethylfurfurol zu liefern vermögen. Immerhin bietet die Methode eine hinreichend gute Möglichkeit zur Bestimmung der Pentosane und sie liefert auch bei Einhaltung der Versuchsbedingungen gut übereinstimmende Resultate.

Die Ausführung der Methode erfolgt nach den Angaben von van der Haar[4]. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, um die Destillationsgeschwindigkeit von 10 Minuten für 30 cm^3 einzuhalten, die Temperatur auf 145° zu erhöhen. Man erhitzt am besten im Ölbad. Die Destillation ist beendet, wenn eine getrennt aufgefangene Menge des Destillats mit Phloroglucinsalzsäure nach längerer Zeit keinen Niederschlag gibt. Das ausgefällte Phloroglucid wird nach höchstens 24-stündigem Stehen in einem konstant gewogenen Filtriertiegel abgesaugt und in einem Wägegläschen zur Wägung gebracht. Die Umrechnung in Pentosane erfolgt nach der Kröberschen Tabelle.

Da nun nicht nur Pentosane, sondern auch die in der Substanz vorhandenen Aldehydsäuren Furfurol abspalten, so muß von dem erhaltenen Phloroglucid, der von den Säuren stammende Anteil subtrahiert werden. Dabei gilt nach Lefèvre[5], daß ein Teil Furfurolphloroglucid mit drei Teilen Glukuronsäurelakton übereinstimmt.

---

[1] B. Tollens und W. E. Stone: B. 21, 2150 (1888); Ann. 259, 227 (1888).

[2] B. Tollens und M. Krüger: Ztschr. für ang. Chem. 1896, S. 40.

[3] W. Gierisch: Beiträge zur Pentosenbest. im Holz. Cellulosechemie VI. 61. (1926).

[4] van der Haar l. c. cit. S. 63.

[5] K. U. Lefèvre: l. c.

Nach dieser Umrechnung ergibt sich der Pentosangehalt zu folgenden Werten:

No.	Einwage*	Gefund. Phlorogluc.	Korr. Phlorogl.	Pentosan	Pent. in Proz.
1.	0,6790	0,0536	0,0489	0,0484	7,13
2.	1,0273	0,0834	0,0763	0,0725	7,06
3.	0,7562	0,0590	0,0538	0,0528	6,98

Im Mittel: 7,06 Prozent Pentosan.

In diesem Wert von 7,06 Prozent Pentosan ist natürlich der Fehler enthalten, der durch die Ungenauigkeit der Lefèvreschen Methode bedingt ist. Es ist also die Beurteilung der Frage, wie hoch der Gehalt einer Skelettsubstanz an Pentosan ist, völlig davon abhängig, wie weit man sich auf die Bestimmung der Aldehydsäuren stützen kann. Da die bis heute bekannten Methoden die erforderliche Genauigkeit nicht ermöglichen, so wurde in einer z. Z. von Karl Meinel durchgeführten Arbeit versucht, auf ganz anderem Wege den Säuregehalt zu ermitteln. Es ist gelungen, durch konduktumetrische Titration nach „Verseifung" der Skelettsubstanz mit verdünnten Alkali die entstehende Säure zu messen. Nach den bisherigen Untersuchungen ergibt sich dabei für Tannenholzskettsubstanz ein Wert, der ungefähr doppelt so groß ist als der nach Lefèvre ermittelte.

Es ist dies eine weitere Bestätigung der Unzulänglichkeit der Säurebestimmungsmethode. Auf diesem neuen Wege dürfte es vielleicht möglich sein, den wahren Gehalt der Skelettsubstanz an Aldehydsäure zu ermitteln, wodurch sich auch für den Pentosangehalt der richtige Wert ergibt. Wie vorauszusehen ist, wird dieser Wert bedeutend tiefer liegen als die bisher ermittelten, da in letzteren sicher ein großer Teil der Säure, die durch die Lefèvresche Methode nicht erfaßt werden kann, mit als Pentosan bestimmt worden ist.

3. Die Hemicellulose der Skelettsubstanz.

a) Präparative Darstellung.

Die Gewinnung der in der Skelettsubstanz enthaltenen Hemicellulosen erfolgte durch Extraktion mit fünfprozentiger Natronlauge nach der im Prinzip von Tollens und Wheeler ausgearbeiteten Methode[1].

*Die Einwagen sind absolut trocken und aschefrei.

[1] H. I. Wheeler und R. Tollens: l. c. vgl. L. Sperling Diss. 1924.

Die Trockensubstanz wird, nachdem sie drei Tage unter Äther von Alkohol befreit und an der Luft getrocknet war, mit dem 15-fachen Volumen fünfprozentiger NaOH übergossen. Man läßt 24 Stunden unter stetiger Eiskühlung einwirken. Dann wird die Skelettsubstanz mit den Händen (Gummihandschuhe) durch ein Leinwandtuch unter Waschen mit destilliertem Wasser kräftig ausgepresst und die gelblich gefärbte, die Hemicellulose enthaltende Lösung bis zur Klarheit mit einem Leinwandfilter filtriert.

Hierauf fällt man die Hemicellulosen als Natriumverbindung in großen Schüttelcylindern aus der klaren Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol, läßt das Ganze noch einige Zeit stehen, bis das Na-Salz sich gut abgesetzt hat, saugt es auf der Nutsche über einem Koliertuch ab, preßt es mit den Händen gut aus und zerreibt es sofort in einer großen Reibschale unter absolutem Alkohol. Durch Zugabe von überschüssigem Eisessig erhält man aus der Na-Verbindung die freie Hemicellulose, deren Bildung durch Verreiben des Bodenkörpers vervollständigt wird. Nach 24-stündigem Stehen des Reaktionsgemisches werden die Hemicellulosen durch eine Soxhlet-Hülse abfiltriert, in Alkohol 24 Stunden stehen gelassen (unter Erneuerung des Alkohols), dann im Soxhlet-Extraktor acht Stunden mit absolutem Alkohol und acht Stunden mit Äther behandelt und zuletzt im Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. In gleicher Weise wird die einmal behandelte Skelettsubstanz ein zweites Mal der Einwirkung von fünfprozentiger NaOH unterworfen.

Ausgangsmenge Skelettsubstanz:	50 g
Hemicellulosen der 1. Fällung:	4,85 g
„ 2. „	0,23 g
Gesamtmenge:	5,08 g

Berücksichtigt man Asche und Feuchtigkeit, die für Skelettsubstanz den Wert 3,46 Prozent, für Hemicellulosen, wie weiter unten angegeben, 6,48 Prozent betragen, so ergibt sich

Ausgangsmenge Skelettsubstanz:	48,29 g
Ausbeute an Hemicellulosen:	4,75 g

Die Ausbeute beträgt hiemit 9,85 Prozent bezogen auf Skelettsubstanz. Die weiter unten quantitativ ermittelte Menge Hemicellulose beträgt 13,33 Prozent, folglich ist die Ausbeute 73,55 Prozent der Theorie.

b) Quantitative Ermittlung des Hemicellulosengehaltes.

Genau abgewogene Mengen von hochvakuumtrockener Skelettsubstanz werden in Zentrifugengläschen mit fünfprozentiger Natronlauge zweimal je

24 Stunden unter Eiskühlung extrahiert, dann mit destilliertem Wasser durch Zentrifugieren bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, im Glasfiltriertiegel filtriert und nach der Hochvakuumtrocknung bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz wurde die prozentuale Menge der herausgelösten Hemicellulosen errechnet.

No.	Einwage*	Cellul. nach d. Extr.	Gew. Diff.	Proz. Gehalt an Hemicell.
1.	0,8250	0,7157	0,1093	13,25
2.	0,4897	0,4234	0,0663	13,53
3.	0,2134	0,1852	0,0282	13,22

Mittelwert: 13,33 Prozent.

Ein Vergleich mit der auf präparativem Wege erhaltenen Ausbeute zeigt, daß hiebei ca. 27 Prozent der Gewinnung entgehen. Dies dürfte darin begründet sein, daß bei der Fällung mit Alkohol sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, wobei stets ein bestimmter Anteil an Hemicellulosen in Lösung bleibt.

c) Beurteiluug der Methode.

Die nach der Behandlung mit Natronlauge gewonnene Cellulose dürfte man als „Reincellulose“ bezeichnen. Immerhin liefert auch die Reincellulose — unter der man also die von Hemicellulosen freie Skelettsubstanz versteht — bei der Destillation mit zwölfprozentiger Salzsäure einen nennbaren Betrag an abgespaltenem Furfurol. Die regelmäßige Wiederkehr dieser Erscheinung bestätigen u. a. die Arbeiten von Heuser und Haug[1] über die Cellulose des Getreidestrohs und eine unveröffentliche Arbeit von K. Wenz[2] über Polytrychum commune. Letztere Untersuchung brachte vor allem das Ergebnis, daß es durch Extraktion mit Natronlauge überhaupt unmöglich ist, die Reincellulose völlig frei an furfurolliefernden Bestandteilen zu erhalten. Auch bei der von mir untersuchten Skelettsubstanz von Weisstanne ergab sich diese Tatsache. Eine Bestätigung hiefür liefert auch eine von F. Föckerer durchgeführte Untersuchung an Buchenholz. Er konnte aus den bei der Extraktion von Buchenholzsklettsubstanz mit wasserfreier Ameisensäure isolierten Hemicellulosen einen Pentosangehalt bestimmen, der niedriger war als bei

*absolut trocken und aschefrei.

[1] E. Heuser und A. Haug: Z. f. ang. Chem. 31, I. 99—200, 103—104, 166—176 (1918).

[2] E. Schmidt und K. Wenz: Diss. München 1925.

gleichem Material, das durch Extraktion mit Natronlauge nach Tollens gewonnen war. Man kann deshalb annehmen, daß die durch Natronlauge erhaltene höhere Pentosanzahl durch eine Veränderung der Cellulose bedingt ist. Nach der Extraktion mit Natronlauge nach obiger Vorschrift ergab die Pentosanbestimmung bei Tanne einen Betrag von 1,65 Prozent Pentosan (bezogen auf Skelettsubstanz).

Zur Durchführung wurden zwei Proben von Skelettsubstanz von 0,5-1 g wie oben zwei mal 24 Stunden mit fünfprozentiger Natronlauge extrahiert, gut ausgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Mit diesem Präparat wurde hierauf eine Pentosanbestimmung durchgeführt.

No. Einwage	Gef. Phloroglucid	Pentosan n. Kröber	Proz. bez. auf Skelettsubst.
1. 0,7515	0,0087	0,0134	1,65 %
2. 0,7190	0,0082	0,0108	1,66 %

Im Mittel: 1,66 %.

Diese stets mögliche Abspaltung von Furfurol führt zu dem Schluss, dass durch die Natronlauge ein Angriff auf die Cellulose erfolgt, was sich vielleicht in der Bildung von Oxycellulose, die bei der Destillation mit Salzsäure ebenfalls Furfurol[1] abspaltet, erklären lässt. Die Unbeständigkeit von Cellulose gegenüber Alkali hat in einer Reihe von Untersuchungen[2] ihre Bestätigung gefunden.

Auf Grund dieser Feststellungen lag der Gedanke nahe, an Stelle des Alkalis durch ein anderes Reagens die Entfernung der Hemicellulosen zu erwirken unter gleichzeitiger Schonung des Cellulosebestandteils. Als geeignet erwies sich hier die Anwendung von wasserfreier Ameisensäure. In einer eingehenden Arbeit von E. Schmidt und J. Abele[3] werden diese Verhältnisse z. Z. untersucht. Es konnte dabei bis jetzt ermittelt werden, dass sich die Abspaltung der Hemicellulosen durch Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure auf pflanzliche Skelettsubstanzen bei 30° im Thermostaten in völlig gesetzmässiger Weise abspielt und dass sich hiebei nach einem bestimmten Zeitintervall ein Endpunkt einstellt. Die graphische Auswertung der durch-

[1] W. Gierisch: Cellulosechemie VI. 62. (1925).

[2] Vgl. C. G. Schwalbe: „Der Papierfabrikant" XII. Heft 35 (1924); H. Dehnert und F. König Cellulosechemie 5, 107 (1924).

[3] † 1926.

geführten Versuche ergab das Bild einer logarithmischen Kurve, deren Charakteristik mit der Species der untersuchten Zellmembran im Zusammenhang steht. Diese Ergebnisse bedeuten einen grossen Fortschritt in der Analyse der pflanzlichen Stoffe, denn es wird hiedurch möglich sein, den Begriff der Hemicellulosen und der Cellulose in einwandfreier Weise scharf zu umgrenzen. Letzten Endes geht ja das Streben der Celluloseforschung heute in der Richtung, die bisher üblichen Methoden, die fast durchwegs konventionellen Charakter tragen, durch quantitativ-analytische zu ersetzen, die, statt wie bisher, relative Vergleichswerte auch absolute Zahlen zu liefern imstande sind.

Für die Analyse der Skelettsubstanz ergeben sich somit folgende Zahlen:

Reincellulose	85,86 %
Hemicellulose	13,88 %
Aldehydsäure	2,06 %
Pentosan	7,06 %
Asche	0,26 %

Der Wert für die Reincellulose wurde aus der Differenz von Hemicellulose + Asche von 100 erhalten. Diese Substanz enthält aber, wie oben erwähnt, noch einen geringen Anteil an Pentosan, der sich nach der Phloroglucinmethode zu 1,66 % ergibt. Da indessen unsicher ist, ob dieser Restbetrag nicht eventuell durch eine angreifende Wirkung des Extraktionsmittels verursacht wird, so habe ich ihn bei Angabe der Reincellulose nicht in Abzug gebracht. Die Extraktion der Skelettsubstanz mit wasserfreier Ameisensäure wird vielleicht in der Lage sein, den wahren Gehalt an Reincellulose anzugeben.

d) Analyse der Hemicellulosen.

Da das Material infolge grosser Hygroskopizität nur schwer im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz zu bringen war, so wurden in zwei Proben Feuchtigkeit und Asche bestimmt und die für die weiteren Analysen verwendeten lufttrockenen Einwagen entsprechend korrigiert.

a. Für Asche und Feuchtigkeit ergaben sich folgende Werte:

No. Einwage	Gef. Feuchtigk.	Gef. Asche	In Prozenten Feuchtigk.	Asche
1. 0,3669	0,0181	0,0058	4,93	1,58
2. 0,3452	0,0168	0,0055	4,87	1,59

Im Mittel: 4,90 % Feuchtigkeit, 1,59 % Asche } 6,48 %

b. Bestimmung der Aldehydsäuren nach Lefèvre:

No.	Einwage*	Gef. Menge CO_2	Gef. Säure	In Prozenten
1.	1,3717	0,0341	0,1364	9,92
2.	0,6501	0,0157	0,0628	9,66
3.	0,9189	0,0234	0,0936	10,02

Im Mittel: 9,87 %.

c. Bestimmung der Pentosane nach Krüger-Tollens.

No.	Einwage	Gef. Phlorogl.	korr. Phlorogl.	Pentosan	In Prozent.
1.	0,2563	0,1110	0,1026	0,0958	37,35
2.	0,3976	0,1765	0,1634	0,1496	37,60
3.	0,4928	0,2180	0,2018	0,1835	37,22

Im Mittel: 37,39 %.

4. Versuch zur Isolierung und zum Nachweis der Glukuronsäure in der Skelettsubstanz.

Nachdem die an Skelettsubstanz und an Hemicellulosen durchgeführten Bestimmungen nach der Lefèvreschen Methode den Beweis für die Gegenwart einer Kohlendioxyd abspaltenden Säure erbracht hatten, lag es nahe, den Nachweis auch auf anderem Wege zu führen. Wie schon angeführt, war es bereits Schwalbe und Feldtmann[1] gelungen, die Glukuronsäure in Strohzellstoff als gluckuronsaures Cinchonin zu isolieren. Die beiden Forscher bedienten sich dabei zunächst zur Abspaltung der Säure vom Zellstoff der Druckhydrolyse mit halbprozentiger NaOH bei 130—135°. Um die Säure aus dem Saccharidgemisch zu isolieren, wurde hierauf mit halbprozentiger Schwefelsäure nochmals unter Druck bei 136° hydrolysiert. Nach der Neutralisation mit Bariumkarbonat wurde mit Bleiessig gefällt, mit Schwefelwasserstoff wieder zersetzt und das Filtrat zum Sirup eingedampft, aus dem das Cinchoninsalz auskristallisierte.

Da bedeutend weniger Material (Schwalbe verwendet 430 Gramm Zellstoff) zur Verfügung stand, bediente ich mich bei der Abspaltung der Hemi-

* aschefrei und absolut trocken.

[1] l. c.

cellulosen von der Skelettsubstanz der oben erwähnten Methode mit wasserfreier Ameisensäure, deren Durchführung sich einfacher gestaltet.

90 Gramm lufttrockene Skelettsubstanz werden mit 900 cm^3 wasserfreier Ameisensäure (Kahlbaum) versetzt und in der Pulverflasche in den Thermostaten von 30° gestellt. Nach 96 Stunden wird auf einer Glasnutsche (Schott, Jena) abgesaugt und der Rückstand neuerdings mit 200 cm^3 Ameisensäure übergossen. Nach weiteren 24 Stunden wird abfiltriert und das Filtrat mit dem ersten vereinigt. Die ameisensaure Lösung der Hemicellulosen wird nun im Vakuum bei 11 mm bis zum Sirup eingedampft. Dann wird mit 80-prozentiger Ameisensäure 3—4 Stunden im Ölbad bei 110° hydrolysiert.

Von unhydrolysierbaren Bestandteilen wird nun abfiltriert und die Ameisensäure so weit wie möglich im Vakuum weggedampft, der Rest wird durch langsame Zugabe von Alkohol verdrängt, bis Lackmuspapier nur mehr schwach sauer reagiert. Der zähe Sirup wird mit Wasser aufgenommen und auf dem Wasserbad mit Bariumkarbonat neutralisiert. Von überschüssigem Bariumkarbonat wird abfiltriert und im Faust-Heimschen Föhnapparat zum Sirup eingedampft. Letzterer enthält nun ausser den Hexosen das Bariumsalz der Aldehydsäure. Durch langes Zerreiben unter absolutem Alkohol wird die Masse körnig fest. Durch viermaliges je einstündiges Extrahieren mit absolutem Alkohol bei Siedetemperatur (Wasserbad) werden die Hexosen[1] herausgelöst. Das zurückbleibende Bariumsalz, das ungeheuer hygroskopisch ist, wird in Wasser gelöst und auf dem Wasserbad mit Schwefelsäure zersetzt. Überschüssige Schwefelsäure wird mit Barytwasser neutralisiert. Von ausgeschiedenem Bariumsulfat wird abfiltriert und das Filtrat etwas eingeengt. Zur Gewinnung des Cinchoninsalzes wird folgendermassen verfahren: In die heisse Lösung wird Cinchonin bis zur schwach alkalischen Reaktion eingerührt. Nach dem Erkalten wird vom Ungelösten abfiltriert und mit Chloroform überschüssiges Cinchonin durch zweimaliges Ausschütteln entfernt. Hierauf wird zum Sirup eingedampft.

Versuchsergebnisse.

Vor der Neutralisation wurde der Sirup zur Ausführung mehrerer Versuche in zwei gleiche Hälften geteilt, von denen die eine auf Cinchoninsalz weiter verarbeitet, die andere steril gehalten wurde. Die Sirupe gaben stets eine deutliche Naphtoresorcinreaktion, die nach van der Haar[2] ausgeführt

[1] In diesen nach dem Abdampfen des Alkohols wiedergewonnenen Zuckern konnte Mannose eindeutig als Phenylhydrazon (F. P. 188°) nachgewiesen werden.

[2] A. W. van der Haar: Anleitung u. s. w. S. 55—57.

wurde. Aus der mit Cinchonin gesättigten ersten Hälfte wurde eine ganz geringe Menge von Kristallen erhalten, die im Mikroskop die Form kleiner dicker Nadeln hatten. Nach dem Umkristallisieren in Wasser lag der Schmelzpunkt bei 130°. Da der Schmelzpunkt des glukuronsauren Cinchonins bei 204° liegt, so hatten wir es keinesfalls mit dieser Verbindung zu tun. Das Salz gab jedoch die Naphtoresorcinreaktion und zeigte die Lassaigne'sche Stickstoffprobe (Bildung von Berliner Blau) positiv.

Da die Vermutung nahe lag, dass durch die Ameisensäure die Hydrolyse nicht vollständig war, wurden die aus der zweiten Hälfte des Sirups gewonnen Bariumsalze nochmals mit Schwefelsäure 3—4 Stunden hydrolysiert. Nach dem Neutralisieren mit Bariumkarbonat wurde eingeengt und die eine Hälfte der Lösung auf Cinchoninsalz verarbeitet. Da jedoch keine Kristallbildung erfolgte, so wurde die zweite Hälfte zur Reaktion auf Zuckersäure verwendet.

Nach van der Haar[1] wurde der eingedampfte Sirup mit der zwölffachen Menge Salpetersäure (s = 1,15) eingedampft und nach mehrmaligem Verdünnen mit Wasser auf dem Wasserbad konzentriert. Nach 24 Stunden wird von Unlöslichem abfiltriert. Dann wird mit Kaliumkarbonat neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Nach weiteren 24 Stunden hatten sich Kristalle des sauren, zuckersauren Kaliums gebildet, die im Mikroskop die typische in van der Haar abgebildete Kristallform zeigten.

Wenn man aus diesen Ergebnissen auch absolut keinen sicheren Schluß ziehen darf, so bestätigen sie doch immerhin, daß die Gegenwart einer Aldehydsäure in der Skelettsubstanz unbedingt anzunehmen ist.

Daß bei dem, auch nach der konduktumetrischen Methode, gefundenen geringen Betrag an Aldehydsäure eine präparative Herausarbeitung nur sehr schwer möglich ist, war vorauszusehen, zumal man annehmen kann, daß auch mit der Hydrolyse Verluste verbunden sind, die die Ausbeute weiter erheblich beeinträchtigen können. Jedenfalls wird es nötig sein, zur präparativen Erfassung der Säure von größeren Mengen Ausgangsmaterial auszugehen.

III. Das Lignin.

1. Quantitative Ermittlung des Ligningehaltes im Holz.

Um den Ligninhalt in Holz zu ermitteln, wurde ein Aufschluß quantitativ durchgeführt. Eine eingewogene Menge harzfreien und absolut trockenen Holzes wird solange der wechselseitigen Einwirkung von Chlordioxyd

[1] van der Haar: S. 100.

und Natriumsulfit unterworfen, bis ein Lagerversuch keinen Verbrauch an Chlordioxyd mehr anzeigt. Die Konzentration der ClO_2-Lösung betrug im Mittel 0,175 Prozent. Nach je 24 Stunden folgte auf die Chlordioxyd- eine Natriumsulfitbehandlung, wobei das Holz durch ein Filter filtriert, dann quantitativ mit zwei prozentiger Na_2SO_3-Lösung in eine dunkelglasierte Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Hierauf wurde wieder filtriert, gut ausgewaschen und das Holz vom Filter mit Chlordioxydlösung wieder in das zum Aufschluss verwendete Pulverfläschchen zurückgespült. Es zeigte sich, daß die Zahl der Aufschlüsse abhängig war von der Menge der im Überschuß angewandten Chlordioydlösung. So waren im ersten Falle, wobei stets 50 cm^3 Chlordioxydlösung verwendet werden, neun Aufschlüsse, im zweiten Falle, bei dem 100 cm^3 verwendet wurden, nur sechs Aufschlüsse nötig, bis sich das Holz gegen Chlordioxyd als stabil erwies. Die lagerbeständige Skelettsubstanz wurde in, im Hochvakuum konstant gewogenen Glasfiltriertiegeln abgesaugt, gut ausgewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Versuchsergebnisse.

No.	Einwage*	Gef. Skelettsubst.	Gew. Diff.	Lignin in Prozent	Proz. Fehler d. Lagerversuchs
1.	0,7286	0,4518	0,2768	38,12	1,57
2.	0,6377	0,3921	0,2456	38,41	0,71

Im Mittel: 38,26 Prozent.

Es ergibt sich somit für das Holz ein Betrag von
38,26 Prozent an Lignin und von
61,74 Prozent Skelettsubstanz.

In Anlehnung an die von Heuser und Merlau[1] durchgeführte Abhandlung über „Die vergleichende Einwirkung von Chlor und Chlordioxyd auf Holz“ sei an dieser Stelle ganz besonders betont, daß nach Schmidt unter dem Begriff Lignin alle jene Bestandteile des Holzes zu verstehen sind, die durch die Einwirkung der Chlordioxydlösung und durch die nachfolgende Natriumsulfitbehandlung in Lösung gehen. Selbstverständlich sind hier auch Kohlehydrate inbegriffen, die Heuser nach dem Chlorierungsverfahren von Cross und Bevan zur Rohcellulose rechnet. Daß indessen diese Kohlehydrate chemisch zum Lignin zu zählen sind, dafür ist ein Beweis, daß sie erst durch

*Aschefrei und absolut trocken.

[1] E. Heuser und O. Merlau: Cellulosechemie V. S. 101 / 1923.

neuerliche Einwirkung von Chlordioxyd von den übrigen Komponenten abgespalten werden. Von einem Verlust an Kohlehydraten im Sinne der Heuserschen Arbeit kann also keine Rede sein, da diese sich sämtlich im Lignin wiederfinden.

2. Präparative Darstellung des Lignins.

Der Aufschluß des Holzes erfolgt in der gleichen schon für die Skelettsubstanz angegebenen Weise. Es werden 250 g harzfreies, lufttrockenes Holz zum Aufschluß angesetzt. Nach neunmaliger wechselseitiger Behandlung mit Chlordioxyd-Natriumsulfit war die erhaltene Skelettsubstanz lagerbeständig.

Das Holz wurde jeweils auf einem Koliertuch über einer Steinzeugnutsche abgesaugt und das Filtrat zur Reinigung von mitgerissenem Holz nochmals durch ein Papierfilter filtriert. Die ClO_2 enthaltenden Filtrate wurden durch Ausblasen davon befreit, mit den Natriumsulfitfiltraten vereinigt und in einem großem Claisen-Kolben bei 11 mm konzentriert. Diese Lösungen wurden in Viskosebeuteln je 72 Stunden gegen destilliertes Wasser dialysiert, bis die Lösung neutral reagierte und hierauf im Faust-Heimschen Föhn-Apparat zur Trockne eingedampft.

Auf diese Weise wurden 50 g Lignin erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 52,25 Prozent der Theorie.

Für Feuchtigkeit und Asche wurden folgende Werte gefunden:

No.	Einwage	Gef. Feuchtigk.	Gef. Asche	In Prozenten Feuchtigk.	Asche
1.	0,8511	0,0782	0,0902	9,19	11,82
2.	0,5512	0,0509	—	9,23	—
3.	0,3561	—	0,0438	—	12,25

Im Mittel: 9,21 Prozent Feuchtigkeit
12,04 Prozent Asche } 21,25 Prozent.

Berücksichtigt man diesen Wert, so erniedrigt sich die Ausbeute des erhaltenen Lignins auf 50 — 10,62 = 39,38 g. Das entspricht 40,9 Prozent der Theorie.

Die verhältnismässig grossen Verluste rühren von der Unvollkommenheit der Dialysierbeutel her, die je nach Wandstärke und Art der gefällten Viskose unterschiedliche Permeabilität aufwiesen.

3. Darstellung der Hemicellulosen der Inkrusten.[1]

Zur Darstellung der Hemicellulosen (H_J) wird das Lignin neuerdings der Einwirkung von Chlordioxyd unterworfen. 40 Gramm Lignin werden mit 4 Liter Clordioxydlösung (0,20 %) versetzt. Nach 48 Stunden wird überschüssiges ClO_2 ausgeblasen und die Lösung im Faust-Heimschen Apparat zur Trockne eingedampft. Der feste, gelb gefärbte Körper wird nun zweimal mit absolutem Alkohol je zwei Stunden bei Siedetemperatur extrahiert und zerfällt zu einer bröckeligen, gelblich gefärbten Masse, die abfiltriert, die am Aufbau des Lignins beteiligten Polysaccharide darstellt. Die in Alkohol lösliche Komponente des Lignins wird durch Abdampfen des Alkohols, zunächst im Vakuum, dann im Faust-Heim-Apparat wiedergewonnen. Sie trocknet im Vakuumexsikkator zu einer zerreibbaren gelblich gefärbten Masse ein und enthält wahrscheinlich die bei der zweiten Chlordioxydbehandlung oxydierten Spaltprodukte aromatischen Charakters.

Aus 40 Gramm Lignin wurden auf diese Weise gewonnen
20 Gramm Hemicellulosen und
17,1 Gramm aromatische Komponente.

Berücksichtigt man den Gehalt an Feuchtigkeit und Asche, der, wie weiter unten angegeben, 14,61 % beträgt, so erniedrigt sich die gewonnene Ausbeute an Hemicellulosen auf 20 — 2,92 = 17,08 Gramm.

Aus 31,5 Gramm Lignin (aschefrei und absolut trocken) wurden somit präparativ 17,08 Gramm Hemicellulosen gewonnen, das entspricht einem Gehalt von 54,21 %.

4. Analyse der Hemicellulosen der Inkrusten.

a) Asche und Feuchtigkeit ergaben sich zu folgenden Werten:

No.	Einwage	Gef. Asche	In Prozenten	Gef. Feuchtigk.	In Prozent.
1.	0,4643	0,0567	12,22	0,0114	2,38
2.	0,4216	0,0522	12,35	0,0100	2,29

Im Mittel: 12,28 % Asche. } 14,61 %.
2,33 % Feuchtigkeit }

[1] E. Schmidt und Mitarbeiter: B. 56. S. 23 (1923).

b) Bestimmung der Aldehydsäuren nach Lefèvre:

No.	Einwage*	Gef. Menge CO_2	Gef. Säure	In Prozenten
1.	0,9227	0,0283	0,1132	12,29
2.	0,8549	0,0265	0,1060	12,41
3.	0,7021	0,0219	0,0876	12,49

Im Mittel: 12,39 %.

c) Bestimmung der Pentosane nach Krueger-Tollens:

No.	Einwage*	Gef. Phlorogluc.	korrig. Phlorogl.	Pentosan	In Prozent.
1.	1,1343	0,0929	0,0461	0,0458	4,04
2.	1,1464	0,0940	0,0466	0,0462	4,03

Im Mittel: 4,04 %.

5. Versuch zur Isolierung und zum Nachweis der Galakturonsäure im Lignin.

Nachdem nach obigen Ergebnissen und nach den Arbeiten von L. Sperling die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit der Galakturonsäure im Lignin sehr gross war, wurde versucht, dies auch auf präparativem Wege zu bestätigen und zwar in Analogie zu den Versuchen von Ehrlich durch Isolierung des Cinchoninsalzes. Zu diesem Zweck wurden nach einer Vorschrift von Clark[1] die Hemicellulosen mit Schwefelsäure hydrolysiert.

Fünf Gramm Hemicellulosen der Inkrusten wurden der Hydrolyse mit Schwefelsäure unterworfen. Nach dem Neutralisieren mit $BaCO_3$ wird das Filtrat eingedampft und der Rückstand zur Entfernung der hydrolysierten Kohlehydrate zweimal drei Stunden mit 80—90 prozentigem Alkohol extrahiert. Hierauf wird der Rückstand, der ausser Bariumsulfat und überschüssigem Bariumkarbonat die Bariumsalze der Galakturonsäure enthält, mit Wasser zweimal ausgekocht, wobei letztere in Lösung gehen. Vom Bariumsulfat, das nach dem Auskochen sehr fein verteilt ist, wird abzentrifugiert, dann etwas eingedampft und mit Schwefelsäure die Bariumsalze zersetzt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Bariumsulfat wird konzentriert. Eine Probe davon gab eine

* absolut trocken und aschefrei.

[1] F. P. Clark: Journ. of Biol. Chem. 51,1 (1922); Vgl. L. Sperling. Diss. Berlin 1924.

sehr intensive Naphtoresorcinreaktion. Da die Zucker durch Alkohol quantitativ entfernt waren, so muss diese Farbreaktion durch die Gegenwart einer Aldehydsäure verursacht sein. In der schon oben geschilderten Weise wurde nun die Isolierung des Cinchoninsalzes versucht, es konnten aber aus dem Sirup keine Kristalle gewonnen werden. Vermutlich ist die von Ehrlich geschilderte schwere Hydrolysierbarkeit der „Poly"säure ein Grund, warum die Kristallbildung nicht erfolgte. Da nicht mehr Material zur Verfügung stand, konnten die Versuche nicht weiter fortgesetzt werden.

IV. Analyse des harzfreien Tannenholzes.

Zur Analyse wurde das schon oben beschriebene, mit Wasser und Aceton von Harz und organischen Bestandteilen befreite Holz verwendet. Die Ermittlung des Pentosan- und Säuregehaltes erfolgt nach den schon früher angegebenen Methoden.

a. Bestimmung des Aschengehaltes:

Nr.	Einwage*	Gefundene Asche	In Prozenten
1.	0,5961	0,0011	0,19
2.	0,1491	0,0003	0,20

Im Mittel: 0,20%.

b. Bestimmung der Aldehydsäure nach Lefèvre.

Nr.	Einwage*	Gefundene Menge CO_2	Gefundene Säure	In Prozenten
1.	2,6787	0,0180	0,0720	2,69
2.	1,3434	0,0096	0,0384	2,86

Im Mittel: 2,78%

c. Bestimmung der Pentosane nach Krüger-Tollens.

Nr.	Einwage*	Gef. Phlorogl.	Korr. Phlorogl.	Pentosan	In Prozenten
1.	0,7808	0,1025	0,0967	0,0905	11,52
2.	0,6647	0,0853	0,0803	0,0761	11,45

Im Mittel: 11,49%.

* aschefrei und absolut trocken.

d. Bestimmung des Mannosegehaltes.

Die quantitative Bestimmung des Mannosegehaltes erfolgt nach einer von Schorger[1] angegebenen Vorschrift:

Eine eingewogene Menge Holz wird 3½ Std. mit 100 cm³ Salzsäure (s = 1,025) unter Rückfluss hydrolysiert. Danach wird abfiltriert, der Holzrückstand in einem Kochbecher einige Minuten lang mit 100 cm³ Wasser warm digeriert. Durch ein Filter wird die Flüssigkeit abgegossen, der Holzrückstand erneut mit 100 cm³ Wasser erwärmt und dieses Extrahieren so lang wiederholt, bis zirka 500 cm³ Filtrat angesammelt sind: Dieses Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert, dann wieder mit einer Spur Essigsäure sauer gemacht und bis auf 150 cm³ auf dem Wasserbad eingedampft. Die Flüssigkeit wird nun in einen mit eingeschliffenen Glasstopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben gebracht. In Abänderung der Angaben von Schorger hat es sich bewährt, nun ein Gemenge von 10 ccm Phenylhydrazin und 30 cm³ 50-prozentigen Eisessigs zuzufügen. Beim Kühlen in Eiskochsalzmischung erfolgt Abscheidung des Hydrazons. Nach einigen Stunden wird durch einen gewogenen Filtriertiegel abgesaugt. Dabei stösst das Reinwaschen des Hydrazons auf grosse Schwierigkeiten, da es sehr leicht schmierig wird und dadurch die Poren des Filters verstopft. Am besten wäscht man erst mit Essigsäure, dann mit Wasser und zuletzt mit Aceton. Die Trocknung erfolgt auch besser unterhalb 100°, da das Hydrazon hier schon empfindlich ist, jedoch wird die Gewichtskonstanz sehr langsam erreicht.

Aus diesen Gründen hat sich die Methode für quantitative Bestimmungen sehr schlecht bewährt und ist deshalb an anderem Material nicht durchgeführt worden.

Versuchsergebnisse.

Nr.	Einwage	GefundenesHydrazon	Gefundene Mannose	In Prozent.
1.	4,8871	0,5295	0,3177	6,48
2.	4,6687	0,5311	0,3187	6,83

Im Mittel: 6,65% Mannose = 5,99% Mannan.

Die Gewichtsmenge Mannose wird gefunden durch Multiplikation des gefundenen Hydrazons mit dem Faktor 0,6.

[1] zitiert b. Schwalbe-Sieber. Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Pap. Ind. S. 84, 85. Org. Lit. Journ. Ind. Engineering Chem. 9, 748 (1917).

Da wie oben erwähnt (S. 37 Fussnote) in dem aus H_S isolierten Zucker Mannose als Phenylhydrazon erkannt wurde, so ist diese Hexose wahrscheinlich am Aufbau der Skelettsubstanz beteiligt, zumal durch eine von F. Trefz durchgeführte Gärung eines Hydrolysates von H_J die Abwesenheit gärfähiger Zucker gezeigt werden konnte.

Als Gesamtbild für die Analyse des Holzes von Abies pectinata ergibt sich folgende Verteilung der Kohlehydrate:

Reincellulose	52,86%
Lignin	38,26%
Pentosan	11,49%
Aldehydsäure	2,78%
Mannan	5,99%
Asche	0,20%

V. Messung der Temperaturabhängigkeit des P_H einer 2-prozentigen Natriumsulfitlösung.

In zahlreichen Untersuchungen bedeutender Forscher wurde die Beständigkeit von Cellulose gegen Alkali geprüft.

So sagt z. B. Schwalbe[1] in einem Vortrag; „Wir wissen, dass diese Beständigkeit nur sehr relativ ist. Je nach der Art und der Konzentration des Alkalis, der Temparatur, der Zeit werden grössere oder geringere Mengen von Zellstoff in Lösung gebracht. Man kann bei wiederholtem Ausziehen mit Alkali nicht zu einem vollständig in Alkali unlöslichen Produkt kommen."

Da nach dem in vorliegender Arbeit durchgeführten Aufschluss des Pflanzenmaterials mit Chlordioxyd bekanntlich das Entfernen der oxydierten Bestandteile durch eine 2-prozentige Natriumsulfitlösung bei Wasserbadtemparatur (ca 70 — 80°) erfolgt, so lag es sehr nahe zu prüfen, in welcher Weise Natriumsulfit als Alkali auf die Faser einwirkt.

Die Beständigkeit der Skelettsubstanz, also des von Inkrusten befreiten Pflanzematerials, gegenüber Natriumsulfit wurde schon früher untersucht[2] und diese Beständigkeit konnte eindeutig bestätigt werden.

Es interessiert nun ganz besonders die Frage, worauf diese schonende Wirkung beruht und ob und in welchem Masse die Alkalität der Natriumsulfitlösung bei Temparaturerhöhung eine Veränderung erleidet. Ihre Beantwortung war Aufgabe folgender Untersuchung.[3]

[1] Schwalbe: Die Bestimmung der α-Cellulose; Vortrag „Der Papierfabrikant" XII. Heft 35 (1924).

[2] G. Malyoth: Diss. 1925. B. 57. 1834 (1924).

[3] Sie erfolgte auf Anregung und unter der gütigen Mithilfe von Herrn Dr. G. Malyoth.

1. Versuchsanordnung mit der Wasserstoffgaskette.

Als die genaueste Methode zur Feststellung des P_H erwies sich die Messung mittels der Wasserstoffgaskette und zwar in der Anordnung von H. Lüers.[1]

Gemessen wurde die E. M. K. folgender Kette:

$$Pd \mid H_2 \mid \underset{\text{2-proz. Lsg.}}{Na_2SO_3Lsg.} \mid \underset{\text{Lsg.}}{\text{ges. KCl}} \mid \text{ges. KCl-Norm. Elektrode.}$$

Da die Bedingungen, wie sie beim Aufschluss vorliegen, möglichst genau eingehalten werden sollten, so wurden die Temparaturgrenzen zwischen 16^0 und 98^0 festgelegt. Die Einstellung des Elektrodenpotentials erfolgt bei bestimmten Temperaturen immer erst nach einer gewissen Zeitspanne (mindestens 10 Minuten), deshalb war es nötig, um längere Zeit bei konstanten Temparaturen beobachten zu können, das Elektrodengefäss in ein Mantelgefäss zu stellen, das mit verschiedenen Flüssigkeiten beschickt wurde, bei deren Siedepunkt man dann die endgültige Einstellung des Potentials abwarten konnte.

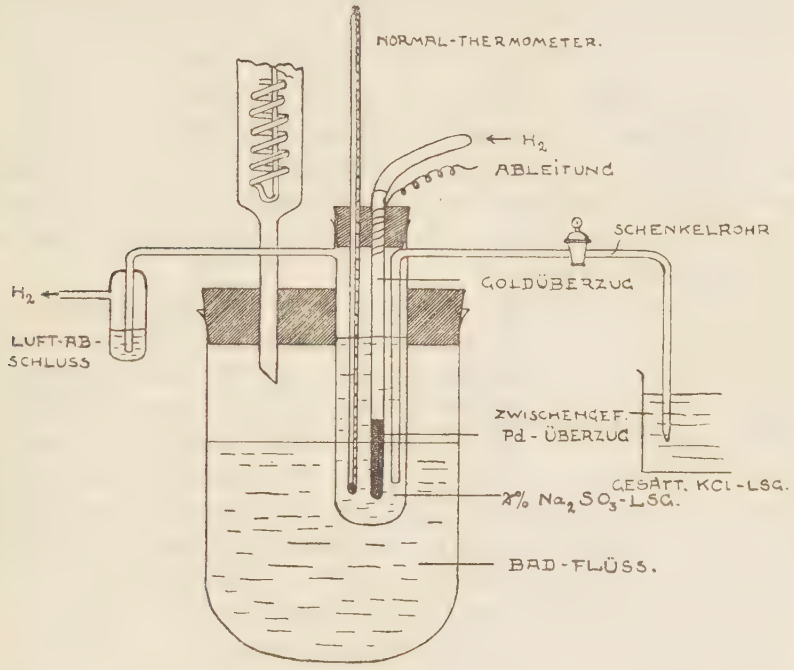
Als geeignete Flüssigkeiten erwiesen sich hiezu; Äther (Sd. P. 33^0), Aceton (Sd. P. 55^0), Tetrachlorkohlenstoff (Sd. P. 74^0) und Wasser (Sd. P. 98^0).

Als Elektroden verwendeten wir Tonröhren, wie sie zum Einleiten von Gas in Rose-Tiegel benützt werden. Diese Röhren wurden nach einer Vorschrift von Treadwell und Weiss[2] zunächst mit Chlorgoldlösung in Feuer vergoldet, bis sich ein leitender Goldüberzug gebildet hatte. Dann wurde elektrolytisch in einer Goldcyanidlösung eine feine Goldschicht darüber gelegt und endlich durch Elektrolyse in einer Palladiumnitratlösung am unteren Teil der Röhre in ca 3 cm Höhe eine feinverteilte Schicht Palladiummor niedergeschlagen. Diese Elektroden haben gegenüber der platinierten Platinelektroden den Vorteil einer rascheren Einstellung. Ausserdem kann das Wasserstoffgas durch die Elektrode selbst eingeleitet werden, wodurch

[1] Der Apparat wurde in liebenswürdiger Weise von Anatom. Inst. der Universität durch die Güte von Herrn Dr. v. Lanz zur Verfügung gestellt, wofür ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

[2] Treadwell und W. Weiss: Helv. Chim. III. S. 433 (1920).

es sofort in intensive Berührung mit dem Palladiumüberzug kommt. Die Anordnung der Elektrode ist aus der Zeichnung ersichtlich.



Herstellung der Na_2SO_3-Lösung.

Als Präparat wurde Natriumsulfit (Merck puriss.) verwendet. Auf der analytischen Wage wurde eine Menge von ca. 2 g genau abgewogen und in der für eine zweiprozentige Lösung errechneten Menge Wasser, die aus einer 100 cm^3-Bürette zugegeben wurde, aufgelöst.

Bei der Durchführung einer Messung wurde jeweils so lange beobachtet bis das Potential mindestens 10 Minuten lang den gleichen Wert anzeigte, d. h. bis die Brückeneinstellung in dieser Zeit sich nicht mehr veränderte. War dies bei Zimmertemperatur erfolgt, so wurde mit einer elektrischen Heizplatte langsam bis zum Siedepunkt der Badflüssigkeit erwärmt. Bei diesem Punkt wurde dann in gleicher Weise die Konstanteinstellung des Potentials abgewartet. Durch geeignete Wahl der Badflüssigkeiten konnte die Veränderlichkeit des Potentials an vier verschiedenen Punkten (33^0, 55^0, 74^0, 98^0) genau beobachtet werden. Die Temperatur wurde an einem in die Lösung eintauchenden Normalthermometer abgelesen.

Die Normalgegenelektrode blieb bei den Messungen immer auf Zimmertemperatur, was die Versuchsanordnung wesentlich vereinfachte. Dies war dadurch möglich, daß das Potentiel der gesättigten KCl-Kalomel-Normalelektrode bei verschiedenen Temperaturen bekannt war. H.A. Fales und W.A. Mudge[1] haben in einer ausführlichen Arbeit den Temperaturkoeffizienten dieser Elektrode zwischen 25 und 60° $\frac{dE}{dT} = +\ 0{,}00020$ Volt gefunden, d. h. pro Grad Temperaturerhöhung steigt das Potential um 0,20 Millivolt. Die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Temperatur ist also verhältnismäßig sehr gering. Dieser Temperaturkoeffizient wurde für das Potential der Normalelektrode als Korrekturgröße bei den jeweils gemessenen Temperaturen in Rechnung gesetzt.

Ein gewöhnlich an der Berührungsfläche zweier Flüssigkeiten von verschiedenen Temperaturen auftretendes Flüssigkeitspotential konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß das Schenkelrohr, das die Verbindung des Elektrodengefässes mit der Zwischenflüssigkeit (siehe Zeichnung) herstellte, möglichst weit ausgebogen war; die Flüssigkeit im Rohr und die Berührungsstellen Sulfit/KCl befanden sich auf diese Weise auf gleicher Zimmertemperatur. Die Diffusion der gesättigten KCl-Lösung im Zwischengefäss gegen die Sulfitlösung wurde durch einen nichtgefetteten Hahn am Elektodenschenkel verhindert.

Die Umrechnung der Messwerte in das P_H erfolgte mit der Nernstschen Formel nach der von Lüers angegebenen Vorschrift.

Im folgenden sei ein Beispiel umgerechnet:

Brückenablesung für die Gaskette:	372 mm
„ „ das Normalelement	511 mm
Potential des Weston-Normalelements:	1,0187 Volt
„ der KCl-Normalelektrode	0,2503 Volt b. 18°
Temperatur t:	22°
Korrektur :	22° = 0,0008 Volt.

I. Berechnung der E.M.K. der Gaskette:

$$\text{E.M.K.} = \frac{372}{511} \cdot 1.0187 = 0{,}7416 \text{ Volt.}$$

II. Berechnung des Potentials der Gaselektrode allein:

$$E = 0{,}7416 - 0{,}2511 = 0{,}4905 \text{ Volt.}$$

III. Berechnung des P_H der Lösung:

$$P_H = -\log H = \frac{0{,}4905}{0{,}000\,1983 \cdot (273+22)} - 8{,}40.$$

[1] Journ. of the Am. Chem. Soc. 42,2434 (1920).

2. Messreihen.

Nr.	Zeit	Gaskette	Normal-Element	Temperatur	konst. Mittelwert Gaskette	konst. Mittelwert Norm. El.
	4^{00}	372	511	22°		
	4^{08}	372	511	22°	372	511
	4^{10}	372	511	22°		
I.	4^{38}	391	512	90°		
	4^{40}	391	512	93°		
	4^{45}	391	512	98°		
	4^{50}	391	512	98°	391	512
	4^{25}	366	512	24°		
	4^{29}	366	513	24°	366	513
	4^{35}	366	513	24°		
II.	4^{57}	393	513	90°		
	5^{07}	394	513	98°		
	5^{10}	394	513	98°		
	5^{12}	394	513	98°		
	5^{20}	394	513	98°	394	513
	5^{00}	377	512	20,5°		
	5^{05}	377	512	21°		
	5^{10}	377	512	20,5°	377	512
III.	6^{02}	411	514	90°		
	6^{06}	409	513,5	95°		
	6^{08}	410	514	98°		
	6^{15}	415	514	98°		
	6^{20}	416	514	98°		
	6^{25}	416	514	98°		
	6^{30}	416	514	98°	416	514

Nr.	Zeit	Gaskette	Normal-Element	Temperatur	Konst. Mittelwert Gaskette	Norm.-El.
	3^{40}	385	509	16°		
	3^{50}	383	510	16°		
	4^{09}	384	510	16°		
	4^{18}	384	508	16°		
	4^{29}	384	508	16°	384	508
IV.	4^{54}	383	507	30°		
	5^{20}	389	507	33°		
	5^{25}	390	507	33°		
	5^{30}	389	507	33°		
	5^{35}	389	507	33°	389	507
	5^{59}	398	510	55°		
	6^{06}	399	508	55°		
	6^{15}	398	508	55°		
	6^{20}	398	507	55°	398	507
	6^{38}	402	506	73°		
	6^{45}	402	505	73°		
	6^{49}	405	508	73°		
	6^{55}	405	506	73°		
	7^{05}	405	507	73°		
	7^{10}	405	506	73°	405	507
	10^{36}	378	504	19,5°		
	10^{41}	384	502	19,5°		
	10^{46}	388	503	19,5°		
V.	10^{50}	392	505	19,5°		
	10^{55}	392	505	19,5°		
	10^{55}	392	505	19,5°		
	11^{00}	392	505	19,5°		
	11^{22}	393	505	19,5°	392	505

Nr.	Zeit	Gaskette	Normal-Element	Temperatur	Konst. Mittelwert Gaskette	Norm.-El.
	11^{38}	397	503	33°		
	11^{43}	397	502	33°		
	11^{48}	397	503	33°		
	11^{54}	397	502	33°	397	502
	12^{13}	400	503	55°		
	12^{18}	402	503	55°		
	12^{25}	402	503	55°		
	12^{30}	402	504	55°		
	12^{45}	403	504	55°		
V.	12^{48}	402	503	55°	402	503
	1^{14}	403	505	73,5°		
	1^{20}	405	504	73,5°		
	1^{26}	405	503	73,5°		
	1^{31}	405	503	73,5°		
	1^{36}	405	503	73,5°	405	503

Zusammenstellung der Werte.

Nr.	Temp. t.	Gaskette (mm)	Norm.-El. (mm)	P_H	ΔP_H	Δt	$\frac{\Delta P_H}{\Delta t}_{10}$	E.M.K.
I.	22°	372	511	8,40	1,44	76°	0,19	0,7416 Volt
	98°	391	512	6,96				0,7780 „
II.	24°	366	513	8,08	1,11	74°	0,15	0,7268 „
	98°	394	513	6,98				0,7802 „
III.	20,5°	377	512	8,59	0,79	77,5°	0,13	0,7501 „
	98°	416	514	7,58				0,8245 „
IV.	16°	384	508	9,07	0,36	17°	0,21	0,7700 „
	33°	389	507	8,71	0,37	22°	0,17	0,7816 „
	55°	398	507	8,34	0,29	18°	0,16	0,7997 „
	73°	405	507	8,05	1,02	57°	0,18	0,8137 „
	16°	384	508	9,07	0,73	39°	0,19	
	55°	398	507	8,34				
	19°	392	505	9,33	0,23	14°	0,16	0,7907 „
	33°	397	502	9,10	0,54	22°	0,24	0,8056 „
	55°	402	503	8,56	0,43	28,5°	0,15	0,8141 „
	73°	405	503	8,13	1,20	54°	0,22	0,8202 „
	19°	392	505	9,33	0,77	36°	0,21	
	55°	402	503	8,56				

Mittelwert: 0,18

3. Versuchsergebnisse.

Die Messungen bei Zimmertemperatur ergaben, dass es leider nicht möglich ist, Lösungen von gleichem P_H herzustellen. Die Anfangswerte schwankten in den angegebenen Versuchen zwischen $P_H = 8{,}08\text{-}9{,}33$. Es ist dieses Verhalten wahrscheinlich auf die uneinheitliche Zusammensetzung des Präparates zurückzuführen, das stets wechselnde Mengen von Natriumsulfat enthält. Eine mit einer Durchschnittsprobe ausgeführte Analyse ergab einen Gehalt von 10,53% Natriumsulfat. Es war deshalb nicht möglich, das absolute P_H einer 2-prozentigen Natriumsulfitlösung zu bestimmen.

Eindeutig konnte jedoch ermittelt werden, dass das P_H in dem gemessenen Temperaturbereich langsam gegen den Neutralpunkt hin fällt.

Aus den einzelnen P_H und Temperaturdifferenzen errechnet sich pro 10^0 Temperaturerhöhung eine ziemlich konstante Zahl, die im Mittel den Wert 0,18 hat, d. h. also, dass das P_H bei einer Temperaturerhöhung um 10^0 mit ziemlicher Konstanz um einen Betrag von 0,15 Einheiten sich gegen den Neutralpunkt verschiebt.

Zusammenfassend ergibt sich also:

1. Das P_H fällt in einem Temperaturbereich von 16^0—98^0 regelmässig gegen den Neutralpunkt.
2. Pro 10^0 Temperaturerhöhung fällt das P_H um einen Betrag von 0,18 Einheiten.
3. 2-prozentige Na_2SO_3-Lösung kann unbedenklich für den Aufschluss pflanzlicher Zellmembranen, auch bei höheren Temperaturen verwendet werden, da der eventuell schädlich wirkende Gehalt an Alkali nicht steigt, sondern im Gegenteil um einen kleinen Betrag abnimmt.

VI. ZUSAMMENFASSUNG.

Aus vorliegender Arbeit ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

I.

Das Verfahren pflanzliche Zellmembranen mit Chlordioxyd aufzuschliessen, ist bis jetzt nur an einjährigen Pflanzen durchgeführt worden. Die Aufgabe vorliegender Arbeit war, den Nachweis zu erbringen, dass sich auch an einer stark verholzten Membran ein gleicher oder ähnlicher Bauplan entwerfen lässt, wie er in den früheren Untersuchungen bereits festgelegt worden war. Zu diesem Zweck wurde das Holz von abies pectinata (Weisstanne), einer der Gattung der Coniferen angehörenden Pflanze, dem Chlordioxydaufschluss unterworfen und versucht, auf analytischem Wege und durch Isolierung einzelner Bausteine den Aufbau dieser Pflanze zu ermitteln.

II.

Es ist gelungen, eine Skelettsubstanz herauszuschälen, die durch ihre Stabilität gegenüber Chlordioxyd und Natriumsulfit als reiner, scharf umgrenzter Körper einheitlich definiert ist und als chemisches Individuum angesprochen werden kann. Die Skelettsubstanz sowohl, als das Lignin, zeigten im Verlauf der Untersuchungen den gleichen Aufbau, wie er bereits in früheren Arbeiten an anderen Pflanzen erkannt wurde. In diesen beiden Spaltprodukten der Pflanze konnte eindeutig die Gegenwart von Aldehydsäure ermittelt werden. Die Isolierung der Glukuronsäure in der Skelettsubstanz einerseits, der Galakturonsäure in der Inkruste andererseits in Form ihrer Cinchoninsalze konnte nicht ermöglicht werden. Im ersten Falle konnte durch Oxydation zu Zuckersäure der Nachweis der Glukuronsäure erbracht werden. In beiden Fällen wurde durch intensiv positiven Ausfall der Naphtoresorcinreaktion die Anreicherung der Säuren beobachtet. Dass ihre präparative Erfassung auf diesem Wege nicht möglich ist, liegt daran, dass sie nur in sehr geringer Konzentration in dem untersuchten Material vorhanden sind. Ausserdem scheint die Schwefelsäurehydrolyse nicht imstande zu sein, die in polymerer und dadurch sehr stabiler Form vorliegenden Säuren so weit aufzuspalten, dass die Bildung eines Cinchoninsalzes erfolgen könnte.

III.

Das Wheeler-Tollensche Verfahren, die Hemicellulosen mit Natronlauge von der Skelettsubstanz abzuspalten, hat sich als mangelhaft erwiesen, da die Reincellulose durch die Natronlauge angegriffen wird, was aus der

stetigen Anwesenheit furfurolabspaltender Bestandteile zu erkennen ist. Die Methode lässt sich ersetzen durch die Anwendung wasserfreier Ameisensäure, gegen die sich Reincellulose als stabil erwiesen hat.

IV.

Die Bestätigung, dass die bei der Analyse der Holzsubstanz durchgeführten Methoden nur konventionellen Charakter haben, lässt zu der Überzeugung kommen, dass das Streben der heutigen Celluloseforschung unbedingt darauf zu richten ist, statt dieser Methoden der Übereinkunft solche zu wählen, welche die bis jetzt erhaltenen relativen Zahlenwerte durch absolute ersetzen werden. Dass die klassische Chemie bei der Lösung des grossen Problems ihre Kraft vergeblich erschöpft hat, diese Erkenntnis wird heute mehr denn je sich Bahn brechen müssen und es wird, wie begonnene Untersuchungen schon in Aussicht stellen, die neuere Richtung unserer Wissenschaft — die physikalische und die Enzymchemie — im Stande sein, Licht in das Dunkel zu bringen, in das die Erforschung der pflanzlichen Zellmembran schon so lange gehüllt ist.

V.

Die Prüfung der Frage, ob die beim Aufschluss angewandte 2-prozentige Lösung von Natriumsulfit mit steigender Temperatur durch Erhöhung des Alkaligehaltes eine schädigende Wirkung auf die alkaliempfindliche Skelettsubstanz ausübt, führte zu dem Ergebnis, dass sich in dem untersuchten Temperaturbereich das P_H dieser Lösung stets gegen den Neutralpunkt hin bewegte. Der Alkaligehalt erleidet somit eine geringe Abnahme, wodurch die Anwendung dieser Lösungen auf pflanzliche Skelettsubstanzen einwandfrei sicher gestellt ist.

Lebenslauf.

Am 17. November 1902 wurde ich in Schweinfurt am Main als Sohn des derzeitigen Ministerialrates Dr. Theodor Kollmann geboren. Ich besuchte das humanistische Maximiliansgymnasium in München und erhielt dort am 27. April 1921 das Reifezeugnis. Vom Sommersemester 1921 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität München. Ich hörte die Vorlesungen von Willstätter, Hönigschmid, Prandtl, Fajans, E. Schmidt, R. Kuhn. Am 11. Juni 1923 bestand ich das Verbandsexamen und am 9. Juli 1924 das Doktorandum. Von Herbst 1924 an arbeitete ich bei Herrn Professor Dr. E. Schmidt an meiner Doktorarbeit, die ich im Sommersemester 1926 zu Ende führen konnte.

Meine militärische Tätigkeit beschränkte sich auf die Verwendung als Zeitfreiwilliger in München, in Würzburg und im Ruhrgebiet.